



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS DEPARTAMENTO DE QUIMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

RECICLADO TERCIARIO DE RESIDUOS PLASTICOS: CRAQUEO CATALITICO Y GLICOLISIS

Tesista: Lic. Cynthia Fuentes

Director: Dr. Jorge Sambeth

Codirectora: Dra. Patricia Vazquez

Año: 2020



**EL PRESENTE TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS EXACTAS HA SIDO DESARROLLADO EN:**

***Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J.
Ronco” – CINDECA***

**CIC – CONICET – Departamento de Química - Facultad de Ciencias
Exactas - U.N.L.P**

Directores

Dr. Jorge Sambeth

Dra. Patricia Graciela Vázquez

Fuerza sustantivo \fwer-θa\:

- 1. Lo que le da al Jedi su poder. Un campo de energía creado por todas las cosas vivientes. Nos rodea, nos penetra y mantiene unida a la galaxia.*
- 2. Un misterio infinito la Fuerza es. mucho por aprender nos queda aún.*

A mi hija Leia y a mi compañero de vida Matias por darme lo más maravilloso que tengo. Por ayudarme construir esta ma/paternidad tan deseada desde el amor, el respeto y la empatía. A mi mamá y mis hermanos por estar siempre. Gracias por todo el aguante particularmente en este último tramo.

A toda mi familia que me dieron y me dan toda la fuerza. A mis dos abuelas y madrina que siempre están para mi y para mi hija. Y a mis abuelos que están acompañando siempre desde el cielo.

A mis amigas y a mi tribu, que son parte de este camino. Gracias por todos los mensajes de aliento, y por ser esa red que contiene y sostiene.

A Jorge por ser mi director, el gran guía en todo este camino. Por formarme como profesional y como mejor persona, ya que siempre me has demostrado lo importante que es la calidad humana más allá de ser aplicado. Junto con Patricia me han bancado en todas mis luchas y me dieron muchas enseñanzas, simplemente gracias!

A mis compañerxs de labo, en especial a Vicky, Carla y Franco por todos los mates y por todas las catarsis. Que mis compañerxs también sean mis amigxs es una de las cosas más lindas que me dio este doctorado. Lxs quiero!

A Dario, Luciano, Abril y Lucia por elegir mi compañía en la finalización de sus carreras. Gracias por confiar y por darme esa oportunidad.

Finalmente quiero agradecerle al CINDECA, a la Universidad Nacional de La Plata por darme la posibilidad de formarme como Doctora en Ciencias Exactas y al CONICET por haber financiado la tesis.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

Este trabajo de Tesis se encuentra dividido en cinco capítulos y un Anexo :

- En el *Marco Teórico* se aborda la problemática de los residuos plásticos (*Capítulo 1*) y se detallan las técnicas de reciclado terciario pirólisis (*Capítulo 2*) y glicólisis (*Capítulo 3*),
- En el *Capítulo 4 Experimental* se describe el procedimiento experimental empleado en los ensayos de pirólisis y glicólisis. En este capítulo también se describen las técnicas de caracterización fisicoquímicas usadas,
- En el *Capítulo 5 Resultados y Discusión* se presentan los resultados de las caracterizaciones de los plásticos y sólidos, como así tambien los resultados obtenidos en los ensayos de pirólisis y glicólisis.
- *Conclusiones Finales*
- *Perspectivas a futuro*
- *Anexo*

INDICE

CAPITULO 1 PLASTICOS	13
1.1.1 Aspectos generales.....	14
1.1.2 Clasificación	15
1.1.3 Aditivos	16
1.1.4 El plástico en la vida cotidiana.....	20
1.1.5 La otra cara del plástico	25
1.1.6 Tecnologías de reciclado	27
CAPÍTULO 2 RECICLADO TERCIARIO: PIRÓLISIS.....	31
2.2.1 Pirólisis térmica	32
2.2.2 Reactores	35
2.2.3 Mecanismo de degradación térmica de plásticos	37
2.2.4 Pirólisis catalítica.....	41
2.2.5 Mecanismo de reacción craqueo catalítico	43
2.2.5.1 Polietileno	45
2.2.5.2 Poliestireno	46
CAPITULO 3 RECICLADO TERCIARIO:GLICOLISIS	49
3.3.1 Síntesis de PET	50
3.3.2 Propiedades	51
3.3.4 Mecanismo de reacción.....	54
3.3.5 Problemáticas ambientales relacionadas con las pilas alcalinas y las baterías ion-Li.....	56
BIBLIOGRAFIA	59
CAPÍTULO 4 EXPERIMENTAL	64
SECCIÓN 4.1. Preparación de los plásticos para las caracterizaciones y reacciones.....	65
SECCIÓN 4.2. Reciclado terciario: pirólisis.....	68
4.2.1 Reactores de lecho fijo	68
4.2.2 Condiciones experimentales	69
SECCIÓN 4.3. RECICLADO TERCIARIO: GLICÓLISIS	73
4.3.1 Extracción, purificación y caracterización del monómero.....	73
4.3.2 Preparación de los sólidos recuperados.....	74
SECCION 4.4. Técnicas de caracterización: arreglo experimental	79
- Sólidos recuperados y catalizadores	79
- Plásticos	81
- Fracciones recolectadas del equipo de pirólisis	83
BIBLIOGRAFÍA	86
CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	87
5.1 RECICLADO TERCIARIO: PIRÓLISIS.....	88
SECCIÓN 5.1.1: Caracterización de los plásticos y catalizadores	88
5.1.1.1 Caracterización de los plásticos por SEM-EDS	88
5.1.1.2 Análisis térmico de los plásticos mediante DSC.....	91
5.1.1.3 Caracterización de los catalizadores	96

<i>SECCION 5.1.2: Análisis termogravimétrico y FTIR del proceso de pirólisis.....</i>	<i>102</i>
5.1.2.1 Análisis de muestras de Polietileno de Baja Densidad	107
5.1.2.2 Análisis de muestras de Polietileno de Alta Densidad	129
5.1.2.3 Análisis de muestras de Poliestireno	146
<i>SECCION 5.1.3: Estudio del proceso pirolítico en un reactor de dos etapas.....</i>	<i>164</i>
5.1.3.1 Análisis de los productos obtenidos de la pirolisis térmica y catalítica de HDPE	164
5.1.3.2 Análisis de los productos obtenidos de la pirolisis térmica y catalítica de PS	167
5.2 RECICLADO TERCIARIO: GLICÓLISIS	179
5.2.1 Caracterización de sólidos recuperados.....	179
5.2.2 Caracterización de plásticos	182
5.2.3 Evaluación de sólidos reciclados como catalizadores en glicólisis	187
5.2.4 Estudio de la producción de monomero	192
5.2.5 Química Verde y reciclado químico, ¿Como se puede cuantificar cuan verde es un proceso?	201
BIBLIOGRAFIA.....	204
CONCLUSIONES GENERALES.....	213
PERSPECTIVAS A FUTURO.....	217
ANEXO	221
APENDICE I. Determinación de Superficie Específica	222
APENDICE II. Difracción de Rayos X (DRX)	226
APENDICE III. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	228
APENDICE IV. La microscopía electrónica de barrido	229
APENDICE V. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)	233
APENDICE VI. Análisis TGA acoplado a un espectrómetro FTIR	236
APENDICE VII. Resonancia Magnética Nuclear	237
APENDICE VIII. Identificación de hidrocarburos en muestras líquidas	239
BIBLIOGRAFIA.....	241

OBJETIVOS

El gran consumo de plásticos de un sólo uso conlleva a la generación desmedida de residuos no biodegradables. En busca de soluciones a estas problemáticas, se plantea como **HIPOTESIS DE TRABAJO DE LA DE TESIS DOCTORAL** estudiar alternativas tecnológicas que permitan reducir su impacto ambiental.

Teniendo en cuenta esta premisa, la Tesis Doctoral tiene como **OBJETIVO GENERAL** evaluar la recuperación de residuos plásticos mediante la implementación de distintas estrategias de reciclado terciario.

Específicamente se evaluarán tecnologías para el reciclado de Polietileno (PE), Poliestireno (PS) y Polietilenotereftalato (PET). Con los dos primeros polímeros se propone el **Craqueo catalítico para la producción de combustibles líquidos** organizándose el trabajo de la siguiente manera:

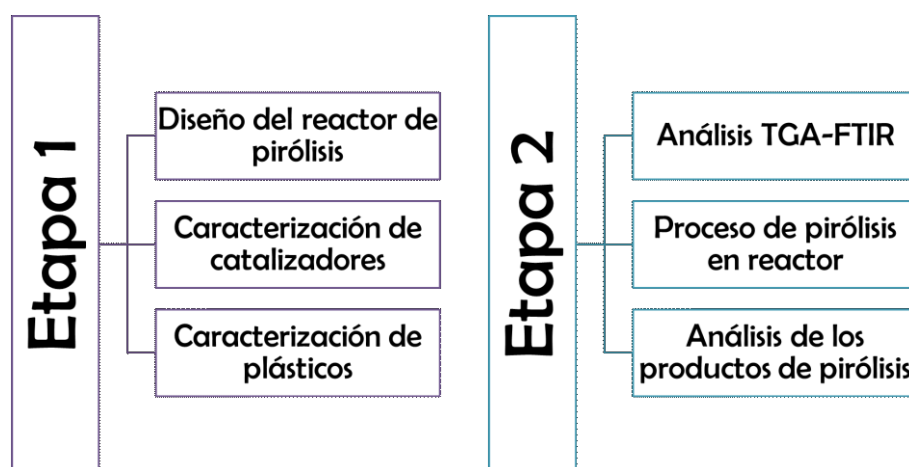


Figura 1. Esquema de trabajo para PE y PS

La segunda tecnología propuesta es el **Reciclado terciario de PET por medio de la Glicólisis**. La particularidad de esta línea es que se han utilizado como catalizadores, sólidos recuperados de baterías ión-Li y de pilas alcalinas, siguiendo el esquema de trabajo que se muestra a continuación:

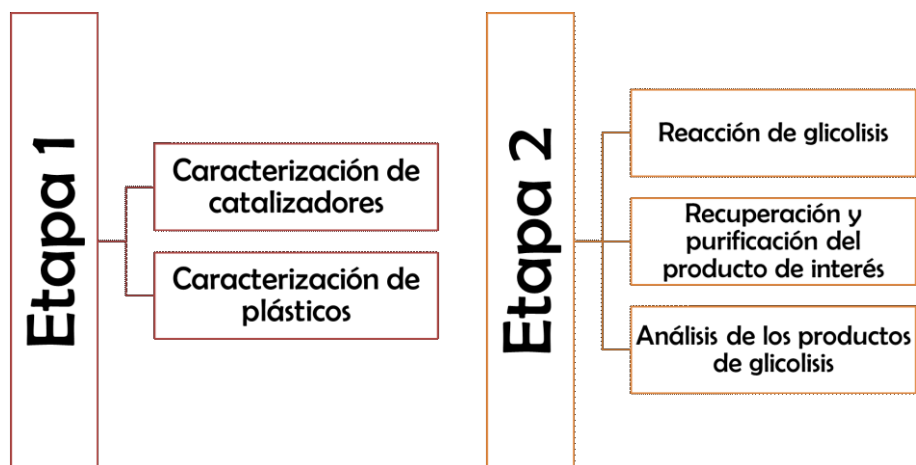


Figura 2. Esquema de trabajo para PET

RESUMEN

En este trabajo de Tesis se utilizaron tecnologías de reciclado terciario para brindarle un valor agregado a los residuos plásticos de Polietileno (PE), Poliestireno (PS) y Polietilentereftalato (PET).

Se estudió la pirólisis térmica y catalítica de Polietileno de alta y baja densidad y Poliestireno, y la elección dichos plásticos es debido a que encuentran en mayor proporción en los residuos sólidos urbanos (RSU). Se analizaron plásticos comerciales y provenientes de desechos domiciliarios (bolsas de PE, envases de productos de perfumería de PS y bandeja de alimentos de PS). Todos los plásticos fueron caracterizados por las técnicas de Análisis Termogravimétrico (TGA) acoplado a FTIR, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrofotometría de Dispersión de Electrones (EDS). Los sólidos evaluados como catalizadores fueron γ -Al₂O₃, zeolita ZSM-5 y Pt- γ Al₂O₃ y se diseñó un ensayo en dos etapas, utilizándose un reactor de pirólisis térmica y otro para el proceso catalítica. Se observó mediante el Análisis TGA acoplado a FTIR que los requerimientos energéticos de la pirólisis térmica pueden ser disminuidos al emplearse catalizadores sólidos en el sistema, y que los mecanismos de pirólisis térmica y catalítica poseen una fuerte dependencia con el tipo de polímero empleado. Es por ello que para poder comprender y plantear posibles mecanismos de reacción es sumamente importante estudiar las propiedades físicas y química de los plásticos; si bien hasta el día de la fecha no se sabe con certeza como son dichos mecanismos, a lo largo de esta Tesis se proponen varias hipótesis en función del origen del plástico y la actividad catalítica. Por otro lado, los resultados de los ensayos en el reactor de dos etapas mostraron que al utilizar el polímero HDPE (Polietileno de Alta Densidad) se formaron ceras de distinto grado de cristalinidad. Para el caso del Poliestireno Expandido al ser craqueado con catalizadores se favoreció la formación de hidrocarburos del rango Nafta y Kerosene. Este resultado permite proponerlo como materia prima para la producción de *Jet Fuel*, ya que los combustibles más comúnmente utilizados tienen una distribución de números de carbonos entre C₄-C₁₂ (Jet A) y C₈-C₁₇ (Jet B).

Para el estudio del reciclado terciario de PET, se llevó a cabo la despolimerización química empleando el método de glicólisis. Se utilizaron muestras comerciales y provenientes de botellas de agua, y se las caracterizaron por las técnicas de TGA, DSC, SEM y EDS. La reacción de glicólisis se realizó con una relación PET:Catalizador y PET:Etilenglicol de 100:1 y 1:8, respectivamente. Se estudió la actividad catalítica de óxidos metálicos obtenidos del reciclado de residuos electrónicos y la performance de los catalizadores fue evaluada en función de la producción de monómero bis-(2- hidroxietil)tereftalato (BHET). Los resultados han mostrado que el metal Zinc es más activo que el metal Cobalto para activar a los grupos carbonilos del PET y despolimerizarlo a BHET, y que al realizar el dopado por molienda mecánica de óxidos de Zinc recuperados (y obtenido a partir de una sal de oxalato) con óxidos de Cobalto se logra mejorar la actividad catalítica obteniendo un rendimiento de BHET del 80 %.

CAPITULO 1

PLASTICOS

PLASTICOS

1.1.1 Aspectos generales

Hace casi 140 años no había en el mundo ningún artículo plástico de aplicación comercial y es por eso que puede decirse que la industria plástica es una industria relativamente moderna. La palabra plástico proviene del griego *plastiko*, que quiere decir “hábil de ser moldeado”. A diferencia de otros productos naturales como las maderas y los metales, las materias primas plásticas sintéticas son materiales fabricados por el hombre, y a los que se les puede dar cualquier forma. También suele definírseles como materiales no metálicos, básicos para la ingeniería, y que pueden ser transformados por medio de diversos métodos y procesos. Estos materiales poliméricos pueden competir con los materiales tradicionales no sólo en precio, sino también en rendimiento.

En el pasado inmediato, el precio de los materiales de partida para la producción de plásticos, principalmente petróleo, los costos de energía para su producción y la gran generación de residuos plásticos no- biodegradables fueron áreas de gran interés social.

En el presente, la escasez de materias primas y energía hace cada vez más necesario el reciclado de residuos plásticos, principalmente por su potencial en productos químicos y, por supuesto, por su contenido energético.

Como suele ocurrir, también en el terreno de los plásticos el avance tecnológico en materiales y aplicaciones provino de las necesidades militares. La Segunda Guerra Mundial le dio un fuerte impulso a esta industria, ya que frente a los problemas para el suministro de numerosas materias primas tradicionales, los plásticos demostraron ser una fuente inagotable de sustitutos aceptables, versátiles y de favorables propiedades.

La evolución en el desarrollo de los plásticos alcanzó una nueva época en la década de 1950. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno, a partir del descubrimiento de que el etileno gas podía polimerizar cuando entraba en contacto con determinados catalizadores a presión atmosférica. En 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno utilizando los mismos catalizadores y otros similares. En los años siguientes la investigación se dedicó al desarrollo y la modificación química de los mismos,

incidiendo especialmente en la modificación de materiales ya conocidos, la copolimerización y la mezcla de polímeros, así como de aditivos.

1.1.2 Clasificación

La Asociación Americana de Ensayo de Materiales (American Society of Testing Materials) , en su norma ASTM D883-20a define al plásticos como un material que contiene como ingrediente esencial una sustancia orgánica de gran peso molecular, es sólido en su estado final y, en algún momento de su fabricación o en su procesamiento en artículos terminados, puede ser moldeado por flujo continuo con presión y empuje [1]. Se los pueden clasificar de la siguiente manera [2]:

I) Por su naturaleza:

–Naturales: Los plásticos naturales se obtienen directamente de materia primas (látex, la caseína de la leche y la celulosa)

–Sintéticos: Los plásticos sintéticos se elaboran a partir de compuestos derivados del petróleo, el gas natural o el carbón. La mayoría de plásticos pertenecen a este grupo.

II) Por su estructura interna:

-Termoestables: sus cadenas poliméricas presentan enlaces altamente cruzados, que forman una estructura de red tridimensional. Ya que las cadenas no pueden girar ni deslizarse, estos polímeros poseen buena resistencia, rigidez y dureza.

-Elastómeros: los elastómeros propiamente dichos (cauchos) son estructuras reticuladas formadas en reacciones de vulcanización y poseen bajo grado de entrecruzamiento.

-Termoplásticos: son aquellos que por su estructura interna, formada por cadenas lineales o raificadas, se vuelven flexibles con el calor y se reconstruyen al enfriarse, pueden fundirse y volver a fabricarse muchas veces, y debido a ello tienen buena capacidad para el reciclado.

La resina básica para la producción de estos polímeros se produce por la reacción de polimerización el cual se efectúa por dos métodos: polimerización por adición en la cual dos o más monómeros similares tienen reacción directa para formar moléculas de cadena larga, y polimerización por condensación en la cual reaccionan dos o más monómeros diferentes

para formar moléculas largas y agua como subproducto. Los polímeros poliolefínicos como PE (polietileno), PP (polipropileno) y sus copolímeros, y otros polímeros como PVC (policloruro de vinilo) y PS (poliestireno) son ampliamente utilizados como materia prima para la producción de envases para alimentos.

1.1.3 Aditivos

La industria de los plásticos conoce desde siempre que la obtención de productos verdaderamente útiles sólo es posible si a la matriz polimérica se añaden ciertos aditivos. En general, se consideran aditivos aquellos materiales que van dispersos físicamente en una matriz polimérica, sin afectar a su estructura molecular. Por la incorporación de aditivos a plásticos puede alterar considerablemente las propiedades del material. Los aditivos se clasifican según su función y no en relación con su constitución química (Tabla 1). Por su especial importancia, se abordan los plastificantes, estabilizantes, lubricantes, modificadores de impacto, retardantes de llama, agentes espumantes, cargas y pigmentos y colorantes. Todos los aditivos deben cumplir una serie de requisitos técnicos. En general se espera que sean altamente eficaces, de modo que se consigan los objetivos propuestos a una concentración que sea aceptable económicamente. Ciertas mejoras en una determinada propiedad pueden dar lugar al empeoramiento de otras; por tanto, lo que determina la elección final de uno o varios aditivos es el comportamiento considerado en su conjunto. En algunos casos, cuando las moléculas de aditivo deben interactuar con las de polímero es preciso que exista una compatibilidad alta, es decir, una alta miscibilidad a nivel molecular. Sin embargo, en otros casos es deseable que el aditivo y el polímero formen dos fases bien diferenciadas. Un aditivo, además, no debe ser volátil en las condiciones del proceso de transformación. Esto significa que debe tener una tensión de vapor baja a altas temperaturas y no debe tender a agregarse, lo que daría lugar a un depósito del aditivo en forma de capa fina superficial. Un aditivo no debe exudar durante su vida en servicio, ya que daría lugar a problemas de estética y a la pérdida de eficacia por eliminación del aditivo. Los aditivos inorgánicos insolubles, tales como pigmentos, cargas, etc., no dan lugar, en general, a fenómenos de exudación, mientras que los plastificantes de bajo peso molecular,

por ejemplo, tendrán más tendencia a migrar y exudar a la superficie durante el proceso de transformación y posteriormente por envejecimiento. La concentración de los aditivos en las formulaciones de plásticos generalmente se expresa en peso referida a 100 gramos de polímero o phr (partes por 100 de resina).

Función del aditivo	Tipo de aditivo
Aditivos que facilitan el procesado	Estabilizantes Lubricantes
Aditivos que modifican las propiedades mecánicas	Plastificantes Cargas reforzantes Modificadores de impacto
Aditivos que disminuyen costos de las formulaciones	Cargas Diluyentes y extendedores
Modificadores de propiedades superficiales	Agentes antiestáticos Aditivos antideslizamiento Aditivos antidesgaste Promotores de adhesión
Modificadores de propiedades ópticas	Pigmentos y colorantes Agentes de nucleación
Aditivos contra el envejecimiento	Estabilizantes contra luz UV Fungicidas
Otros	Agentes espumantes Retardantes de llama

Tabla 1. Aditivos para plásticos, adaptado de Beltrán y col. [3]

-PLASTIFICANTES: Según el Consejo de la IUPAC “un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material plástico o elastómero para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación. Un plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de transición vítrea o disminuir el módulo elástico del fundido”.

- ESTABILIZANTES: Desde que los polímeros sintéticos comenzaron a emplearse han interesado todos los procesos que, desencadenados por la acción de factores externos (calor, atmósfera, radiaciones, etc.), conducen al deterioro de su estructura. Generalmente los estabilizantes ejercen una acción retardante sobre el proceso de degradación. Se suelen

emplear en concentraciones entre 1 y 6 phr. A continuación, se mencionan lo más empleados:

➤ Antioxidantes: en general, se supone que los antioxidantes interrumpen las reacciones de degradación combinándose con los radicales libres o con los peróxidos formados, dando lugar a especies no reactivas. Muchos de los estabilizantes primarios son fenoles estéricamente impedidos o aminas aromáticas.

➤ Estabilizantes ultravioletas: generalmente se utilizan junto con los antioxidantes. La energía de la radiación UV que alcanza la superficie de la tierra puede ser lo suficientemente elevada para producir la rotura de los enlaces covalentes en los polímeros, y la consiguiente pérdida de propiedades con el amarilleo de su superficie. Estos estabilizantes absorben energía a una longitud de onda que resultaría perjudicial para los polímeros y la reemiten a una longitud de onda diferente. Se utilizan las 4-alcoxibenzofenonas, benzotriazoles, acrilonitrilos sustituidos, entre otros.

➤ Estabilizantes térmicos: generalmente se emplean con polímeros halogenados. Los polímeros halogenados, tales como los derivados del cloruro de vinilo y de vinilideno tienen una gran importancia comercial, a pesar de que presentan problemas especiales con respecto a su estabilidad térmica durante el procesado.

- LUBRICANTES: los lubricantes se utilizan para disminuir las fuerzas de fricción y reducir el desgaste de dos cuerpos que rozan entre sí.

➤ Lubricantes externos: tienen como misión reducir y controlar la adhesión entre el polímero y las partes metálicas de los equipos de transformación.

➤ Lubricantes internos: la función de estos aditivos consiste en disminuir la fricción de las moléculas de polímero entre sí, de modo que mejore el flujo del material. En general, los lubricantes internos son químicamente similares a los externos, con la excepción de que tienen mayor compatibilidad con el polímero y no migran fácilmente a la superficie. Además de los productos ya citados como lubricantes externos, se usan como internos los siguientes: derivados de ceras, como ésteres de cera de Montana; gliceril ésteres, tales como los de los ácidos esteárico y oleico; alcoholes de cadena larga, etcétera. Se emplean en concentraciones entre 1 y 2 phr.

- AGENTES ESPUMANTES

Su función consiste en producir estructuras celulares en los plásticos, es decir, estructuras que contienen grandes proporciones de celdillas finas llenas de gas. Estas celdillas pueden ser cerradas o abiertas. Las propiedades físicas de los compuestos resultantes serán intermedias entre las del sólido y las del gas. En los plásticos espumados se consiguen importantes modificaciones en la densidad, conductividad térmica, propiedades dieléctricas y disipación de energía acústica y mecánica. Los agentes de espumación usados en la producción de plásticos celulares se dividen en físicos y químicos, de acuerdo a si el gas se genera por un proceso físico (evaporación, sublimación) o por uno químico (rotura de la estructura química o por otras reacciones químicas). Los agentes espumantes físicos son normalmente líquidos de bajo punto de ebullición, que son solubles en la matriz polimérica. Ejercen su acción cuando se llevan a las condiciones de evaporación al incrementar la temperatura y/o reducir de la presión del sistema. Son, por ejemplo, pentano, heptano, cloruro de metileno, etc. Los agentes espumantes químicos son sustancias químicas, compatibles o finamente dispersas en el polímero, que se descomponen a la velocidad requerida en un intervalo estrecho de temperatura. Los más importantes comercialmente son azodicarbonamidas, benceno-sulfonil hidracina, azobisbutironitrilo, etc.

- PIGMENTOS Y COLORANTES: los términos pigmento y colorante se emplean en ocasiones indistintamente, aunque en realidad los pigmentos son sustancias inorgánicas sólidas inmiscibles y los colorantes son sustancias orgánicas miscibles o relativamente compatibles con el polímero. En cualquier caso se emplean en concentraciones muy bajas (0.1 a 0.5 phr). Están muy extendidos, los más frecuentes son el óxido de titanio para el blanco, negro de humo para el negro, diferentes óxidos de hierro para ocre o marrones, cromatos como el de plomo (amarillo) o zinc (verde), entre muchos otros. Generalmente se emplean mezclas de pigmentos para conseguir las tonalidades deseadas.

Los colorantes por su parte, aunque se emplean en menor medida, son capaces de proporcionar colores más brillantes, y a diferencia de los pigmentos suelen dar acabados completamente traslúcidos, más cuando más compatibles con el polímero. Como

contrapartida los colorantes se degradan con mayor facilidad que los pigmentos y pueden presentar problemas de migración o exudación. Los más habituales son la ftalocianina (tonos azules), la rodamina (rojos), quinacridona (violeta y magenta), y muchos otros [3].

1.1.4 El plástico en la vida cotidiana

En la siguiente Tabla 2 se resume en forma sucinta gran parte del universo de productos plásticos que surgen de la combinación de materias primas y procesos de transformación. Los plásticos más utilizados o commodities son: Polietileno de Baja Densidad (PEBD), Polietileno de Alta Densidad (PEAD), Polipropileno (PP), Policloruro de Vinilo (PVC), Poliestireno (PS) y Tereftalato de Polietileno (PET). Estos plásticos obtenidos en la Industria Petroquímica, a partir del petróleo y del gas natural, llegan a la industria transformadora plástica generalmente en forma de pellets [3].

	Semiterminados	Envases y embalajes	Tuberías, sanitarios y otros mat. para construcción	Uso doméstico	Resto
Polietileno de Baja Densidad (PEBD)	Extrusión: películas para agro, láminas para envases y termoformados, film para pañales, stretch	Extrusión-soplado: bolsas industriales y para supermercados, envases para leche; soplado: botellas, pails y tambores	Extrusión: tuberías para riego, cables	Inyección: artículos domésticos y menaje para hogar	Inyección: juguetes*
Polietileno de Alta Densidad (PEAD)	Extrusión: películas para agro, láminas para envases y termoformados, stretch	Inyección: recipientes para: recolección de frutas, residuos, transporte de bebidas, etc; Extrusión: bolsas industriales y para supermercados; Soplado: botellas para art. de limpieza, cosmética y aceites lubricantes, pails y tambores	Extrusión: caños para gas, telefonía, agua potable, drenaje y uso sanitario	Inyección: artículos domésticos y menaje para hogar	Inyección: juguetes*
Polipropileno (PP)	Extrusión: films, monofilamentos, planchas	Inyección: tapas para envases, art. de menaje, cajones de bebidas, etc	Extrusión: caños y accesorios, válvulas, aislación de alambres y cables, etc	Inyección: art. de menaje, muebles de jardín	Inyección: autopartes, partes de electrodomésticos
Policloruro de Vinilo (PVC)	Extrusión: películas y láminas, revestimientos	Termoformado: bandejas para carnes, fiambres, verduras; Extrusión-soplado: packaging de golosinas; Soplado: botellas de aceites, cosméticos y bidones de agua	Extrusión: caños, aislación de alambres y cables, perfiles para puertas y ventanas, etc	Inyección: artículos para cocina	Inyección: productos de cuero sintético; Calandrado: blisters farmacéuticos, tarjetas de crédito
Poliestireno (PS)	Extrusión: planchas de PS espumado	Termoformado: envases descartables para la ind. láctea y alimenticia; bandejas para catering, snacks y fast food; inyección: envases cosmética y laboratorio	-	Inyección: artículos de bazar: vasos, cubiertos, etc	Inyección: paneles interiores para refrigeración, piezas y equipos eléctricos, electrónicos, telefónicos, autopartes
Tereftalato de Polietileno (PET)	Inyección: preformas; Extrusión: planchas, láminas, películas	Inyección soplado: botellas de gaseosa, agua mineral, aceite comestible, artículos de limpieza y cosmética; Extrusión: envases para alimentos, medicinas y cosméticos	-	Extrusión: bolsas para horno, Termoformado: bandejas para microondas	-

Tabla 2. Plásticos más empleados adaptado de la Cámara Argentina de la Industria Plástica [4]

Los campos de aplicación de los productos plásticos difieren en los distintos países según su estructura industrial y los hábitos de consumo de sus poblaciones. En el caso de Argentina, los campos de aplicación se pueden apreciar en la Figura 1 [4] :

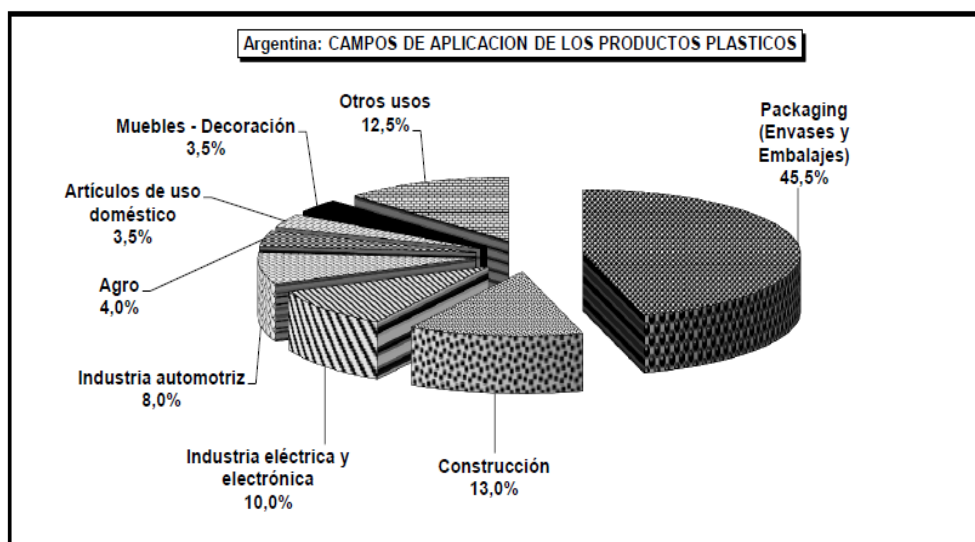


Figura 1. Campos de aplicación de los productos plásticos, adaptado de la Cámara Argentina de la Industria Plástica [4]

Es importante tener en cuenta el factor económico en la industria del plástico, ya que el consumo de plástico mundial en 2016 alcanzó las 335 millones de toneladas. A esta cantidad hay que sumarle las fibras sintéticas que se usan en la ropa, cuerdas, u otros productos, que de forma conjunta representaron 61 millones de toneladas ese mismo año. China sigue siendo el principal productor de plásticos con un 29% del total en 2016, seguido de Europa (19%) y América del Norte (18%). Dada la elevada producción de plástico de China, en Asia se produce el 50% del plástico del mundo en la actualidad. Dentro de Europa, más de dos tercios de la demanda de plásticos se concentra en cinco países: Alemania (24,5%), Italia (14,2%), Francia (9,6%), España (7,7%) y Reino Unido (7,5%).

Argentina es uno de los mayores consumidores de plásticos de Latinoamérica. En el año 2002, los datos de consumo de plásticos por habitante fueron de 21,6 kilos, alcanzando en el año 2017 41,9 kilos por habitante (Figura 2) [4].

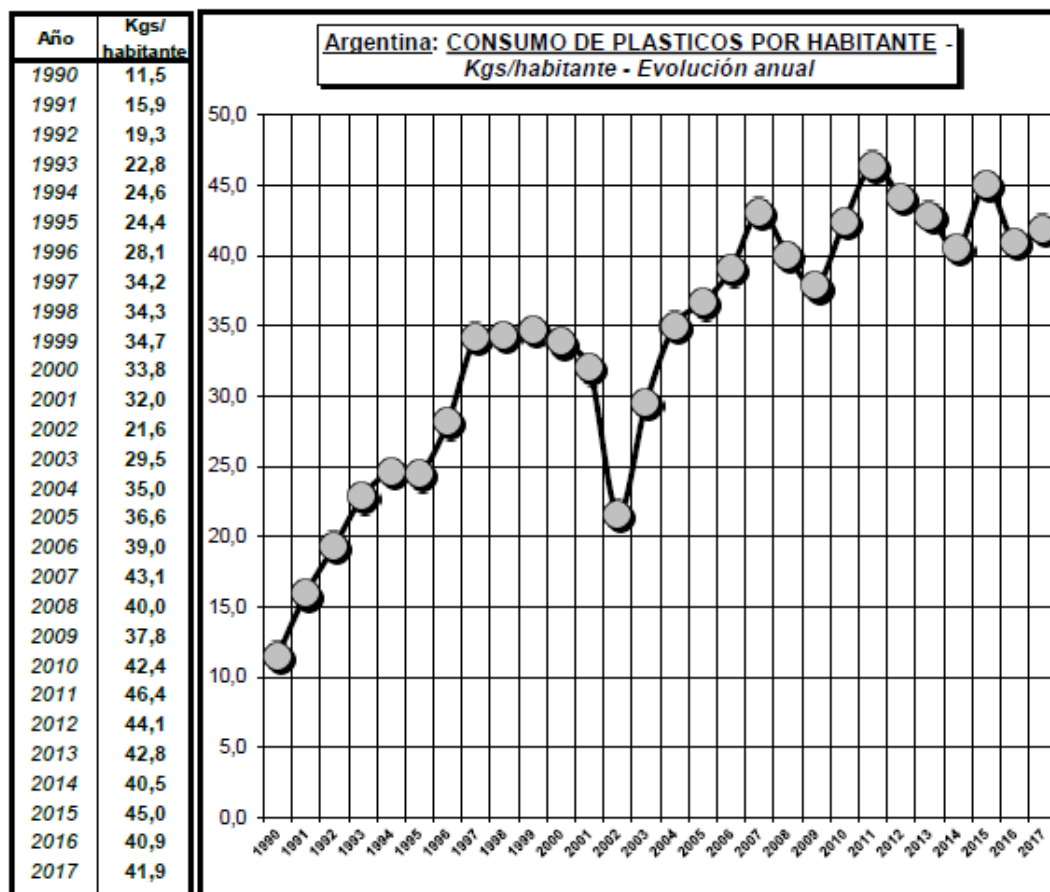
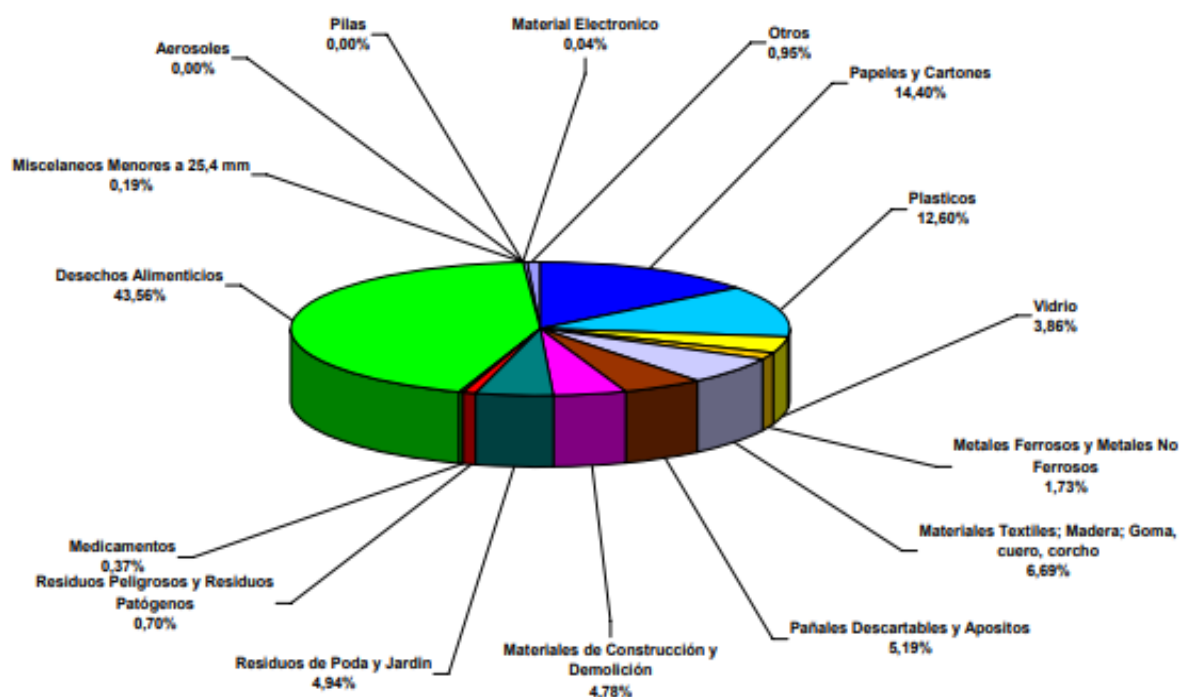


Figura 2. Consumo de plástico/habitante en Argentina adaptado de la Cámara Argentina de la Industria Plástica [4]

Hasta este punto, sabemos cuánto plástico se produce y consume. También, es interesante analizar la composición de los Residuos Sólidos Urbanos y cuáles son las principales fuentes de plásticos; para dimensionar la cantidad de plástico que termina en los vertederos se ilustran en la Figura 3 los datos obtenidos del informe “Estudio de calidad de los RSU de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires” [5]. Los datos recolectados en el año 2015 de CABA informan que en los RSU el 12,60% es plástico (PET, PP y LDPE en mayores porcentajes).



Componentes	COMPOSICION TOTAL %P/P
Papeles y Cartones	14,40%
Diarios y Revistas	3,32%
Papel de Oficina (Alta Calidad)	1,49%
Papel Mezclado	6,22%
Cartón	2,84%
Envases Tetrabrick	0,52%
Plásticos	12,60%
PET (1)	1,62%
PEAD (2)	1,14%
PVC (3)	0,46%
PEBD (4)	5,23%
PP (5)	2,14%
PS (6)	1,61%
Otros (7)	0,40%
Vidrio	3,86%
Verde	2,24%
Ámbar	0,28%
Blanco	1,33%

Figura 3. Composición parcial de los RSU, que corresponde a la fracción reciclable de los mismos (Papel, cartón, plásticos y vidrio) en CABA 2015

Las principales fuentes de residuos plásticos pueden dividirse en tres grandes grupos:

- a) Los residuos industriales denominados scrap, provenientes del proceso de producción de la materia prima, del sector transformador que produce artículos plásticos y de los fabricantes de compuestos y masterbatches.
- b) Los residuos plásticos domiciliarios (post-consumo). Son los que integran la corriente de residuos sólidos urbanos bajo la forma de sachets de leche, botellas de gaseosa, agua mineral, envases de alimentos sólidos, botellas de productos de limpieza del hogar, etc. Estos artículos están fabricados con plásticos de distinta naturaleza.
- c) Los residuos post consumo agrícolas. Son los residuos de los plásticos usados en el agro tales como bolsas para silos (granos y forrajes), coberturas de invernaderos, recubrimiento de suelos, etc.

Para minimizar la generación de residuos de plástico, hay que mejorar el estado de los servicios de recolección de residuos sólidos, fortalecer la industria del reciclaje y garantizar la disposición segura de los residuos en vertederos regularizados. En las secciones siguientes se presentarán las problemáticas ambientales y que soluciones pueden brindarse desde el reciclado.

1.1.5 La otra cara del plástico

Su extenso uso en la industria y sus propiedades resistivas a la degradación han provocado un problema medioambiental a escala global, dado que por muchos años se ha tenido el pensamiento como sociedad que podíamos tirar basura y producir nuevas mercancías indiscriminadamente por lo que hemos acumulado grandes cantidades de desechos en todo el globo terráqueo. A esto se suma que a los bienes naturales se los ha conceptualizado como recursos infinitos, lo que ha provocado que se los use sin pensar en otras opciones tecnológicas, entre ellas el reciclado, ya que el único limitante que se tiene con ese pensamiento es el monetario, y a estos efectos era más conveniente producir nuevos productos para comercializarlos que colocar nuevas tecnologías con el fin de darles valor agregado y una nueva vida útil a productos que habían cumplido su ciclo de vida.

A nivel mundial, uno de los grandes problemas de esta creciente demanda por este tipo de productos es que no son biodegradables y la mayoría de estos plásticos son desechados (Figura 4) , por lo que terminan en vertederos municipales sumándose a la enorme generación de residuos sólidos urbanos [6]. Lo cierto es que el plástico puede tardar hasta 1000 años en degradarse, tiempo en el cual puede provocar múltiples daños en los ecosistemas.

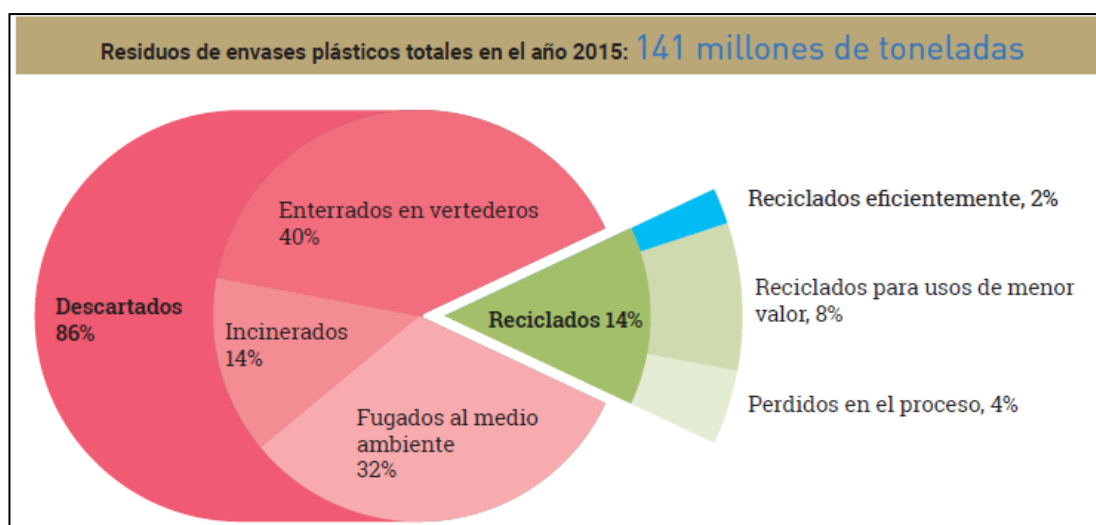


Figura 4. Flujo mundial de residuos de envases plásticos adaptado de World Economic Forum [6]

Los plásticos que yacen en el medio ambiente representan considerables peligros para la vida silvestre tanto terrestre como marina. Se han encontrado altas concentraciones de materiales de plástico, en especial bolsas de plástico, obstruyendo las vías respiratorias y los estómagos de cientos de distintas especies. Las bolsas de plástico en el océano se asemejan a las medusas, por lo cual las tortugas y delfines frecuentemente las ingieren al confundirlas con alimentos. Existen evidencias recientes de que los productos químicos tóxicos añadidos durante el proceso de manufactura se traspasan del plástico ingerido a los tejidos de los animales, y finalmente entran también en la cadena alimenticia de los seres humanos. Cuando el plástico se descompone en partículas microplásticas, resulta aún más difícil de detectar y de extraer del mar abierto [7]. Por otro lado, no sólo el extenso sistema fabricación de plásticos libera una enorme variedad de toxinas en el ambiente, sino que

también una importante proporción del plástico a nivel mundial termina siendo quemado o incinerado, generando así una enorme contaminación del aire. En un estudio realizado por Martín Blettler, investigador adjunto del Conicet en el Instituto Nacional de Limnología (INALI, CONICET–Universidad Nacional del Litoral) analizaron presencia de microplásticos en el río Paraná y encontraron que si bien la distribución es heterogénea, en algunos lugares han detectado que se alcanzan las 35.000 partículas por metro cuadrado [8].

El manejo de los residuos plásticos en Argentina también se encuentra en una situación preocupante: dentro de los residuos plásticos que sí son recolectados, el 71% se distribuye en los rellenos sanitarios mientras que el 23% termina en vertederos de basura sin regular, que generan un riesgo latente. Sólo el 5% del total de los residuos plásticos generados se reciclan, posicionando al país dentro de los 25 países que más desechos plásticos produce.

Todas las cifras mostradas dejan en claro que es necesario adoptar tecnologías de reciclado para poder disminuir el impacto ambiental NEGATIVO de los residuos plásticos.

1.1.6 Tecnologías de reciclado

La transición a alternativas tecnológicas más apropiadas para el medio ambiente puede ser un proceso largo, y mientras tanto, el robustecimiento del pensamiento circular y de los sistemas de gestión de residuos pueden ser exitosos para reducir la contaminación por plásticos de manera prolongada...

Cuando hablamos de valorización de los residuos plásticos nos referimos a una estrategia integral de tratamiento que abarca diferentes procesos, todos ellos conducentes a preservar la materia prima para que su destino final no sea un relleno sanitario.

En primer lugar, debemos definir la palabra *reciclar*, que significa separar o extraer materiales que se encuentran bajo la denominación de desechos, acondicionarlos para su comercialización, emplearlos como materia prima para la fabricación de nuevos productos y utilizar dichos productos, dándole así una nueva vida útil hasta que la misma se termine y

vuelvan a ser considerados como desechos y puedan ser reciclados nuevamente, formando de esta manera un círculo de productividad en la cual no se daña al medio ambiente de forma tan agresiva como lo haríamos tradicionalmente.

En segundo lugar, debemos responder la pregunta *¿Qué plásticos se pueden reciclar?* Dentro del grupo de los termoplásticos se hallan principalmente siete tipos de plásticos reciclables, que han sido codificados por la Sociedad de la Industria del Plástico y esta identificación corresponde a la norma IRAM 13700. La base del código es un símbolo de forma triangular, integrado por tres flechas (símbolo de reciclaje), con un número específico en el centro que establece el tipo de plástico (Figura 5).

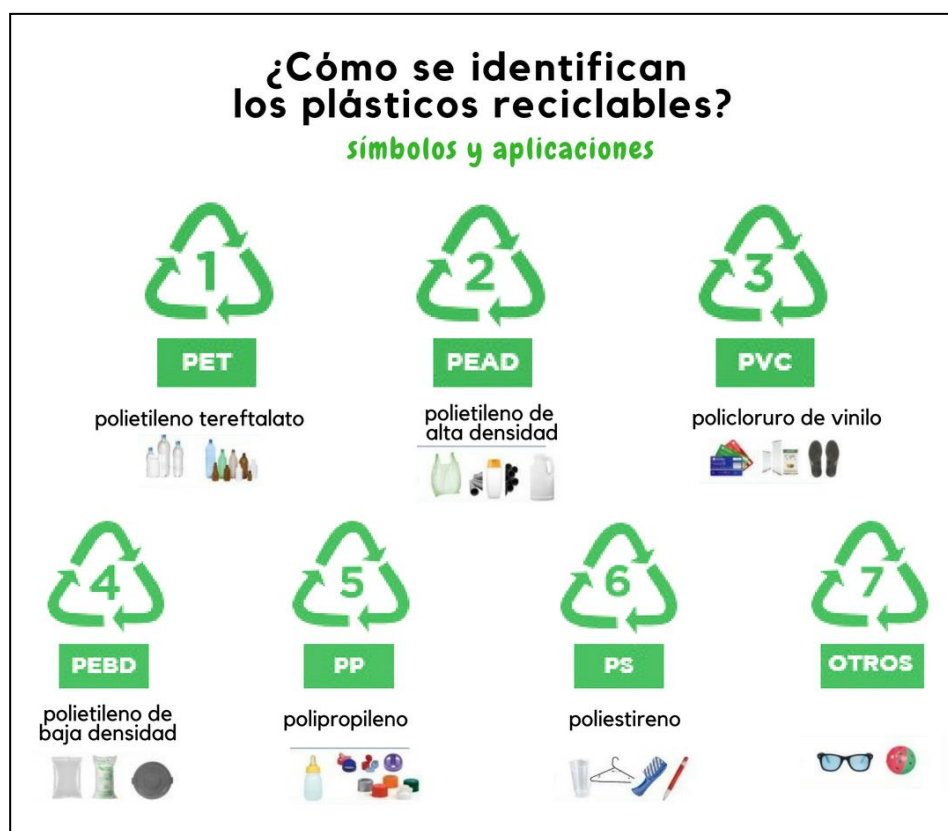


Figura 5. Identificación de plásticos reciclables

El gerenciamiento de residuos plásticos más allá de la disposición municipal contempla la reducción de los mismos por diferentes métodos, tales como la incineración

térmica o catalítica (recuperación de energía), el reciclado propiamente dicho (construcción de nuevos productos, reutilización) y la recuperación química (producción de monómeros). Todos estos procesos junto con otras alternativas se pueden apreciar en la Figura 6 que se pueden clasificar según el método de reciclado:

-*El reciclado primario* consiste en reciclar aquel producto cuya vida útil ha terminado para que tenga una segunda vida útil bajo la misma manufactura en la que se encontraba en su primera vida útil. Consiste en la separación, limpieza, peletizado (se producen pellets), moldeado y termoformación.

-*El reciclado secundario* consiste en darle una segunda vida útil bajo la forma de otro producto con menores exigencias químicas y físicas.

-*El reciclado químico o terciario* tiene por objetivo convertir los polímeros en monómeros o bien en otros productos químicos. El reciclado químico se puede realizar por tres métodos: (i) despolimerización, (ii) oxidación parcial y (iii) cracking. Existen distintos procesos de despolimerización química del PET: la degradación hidrolítica en condiciones ácidas o básicas [9], la metanólisis, donde reacciona con metanol líquido o gaseoso para dar dimetiltereftalato (DMT) [10] y la glicólisis.

-*El reciclado cuaternario* consiste en el calentamiento del plástico con el objeto de usar la energía térmica liberada de este proceso para llevar a cabo otros procedimientos, es decir, el plástico es utilizado como un combustible con el objetivo de reciclar energía.

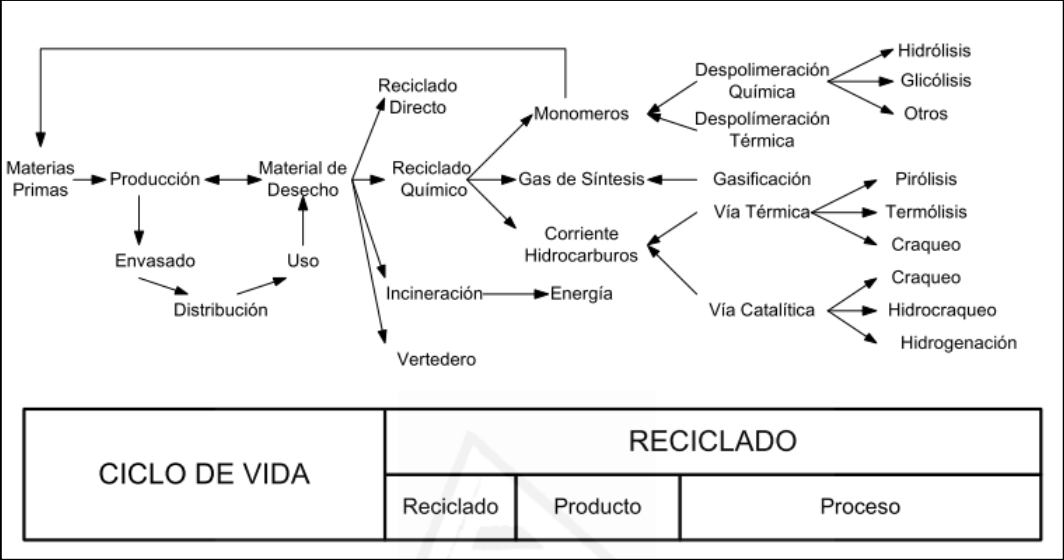


Figura 6. Métodos de reciclado

En la siguiente sección se abordarán los métodos existentes haciendo énfasis en los que se utilizan en este trabajo.

CAPÍTULO 2

RECICLADO TERCIARIO: PIRÓLISIS

RECICLADO TERCIARIO: PIRÓLISIS

“Una de las ventajas de la pirólisis sobre la combustión reside en la generación de productos químicos de interés (gases, líquidos y sólidos), aunque resulta difícil incrementar la selectividad del proceso. El objetivo de muchos trabajos de investigación es comprender la física y química de la pirólisis, vía experimentación y modelización, para que se pueda incrementar el rendimiento de los productos deseados”...

La transformación de residuos poliméricos en hidrocarburos de gran valor agregado se ha convertido en un campo de interés. Las poliolefinas se degradan térmica o catalíticamente en gases y aceites y, el interés se ha dirigido hacia las poliolefinas PE, PP y PS ya que son los que se encuentran en mayor porcentaje en los residuos domésticos. Así, la presencia de una elevada proporción de estructuras ramificadas, cíclicas y aromáticas en los líquidos producidos, les confiere propiedades muy similares a las de las gasolinas comerciales. A continuación, se detallan los métodos que se emplearon en esta tesis doctoral para tratar a dichos polímeros.

2.2.1 Pirólisis térmica

La pirólisis se ha considerado como una opción para el tratamiento químico de residuos plásticos y su objetivo es la reducción de dichos residuos para ser transformados en materiales que puedan ser aprovechados energéticamente, o usados como materia prima de ciertos procesos industriales. Es un proceso que se desarrolla en ausencia de oxígeno, bajo una atmósfera inerte y con temperaturas externas (endotérmica) para la conversión termoquímica de sustancias (Figura 7). Los componentes más importantes que se obtienen de este proceso son tres fracciones: sólida (carbono o coque), líquida (alquitrán, aceites) y una fracción gaseosa.

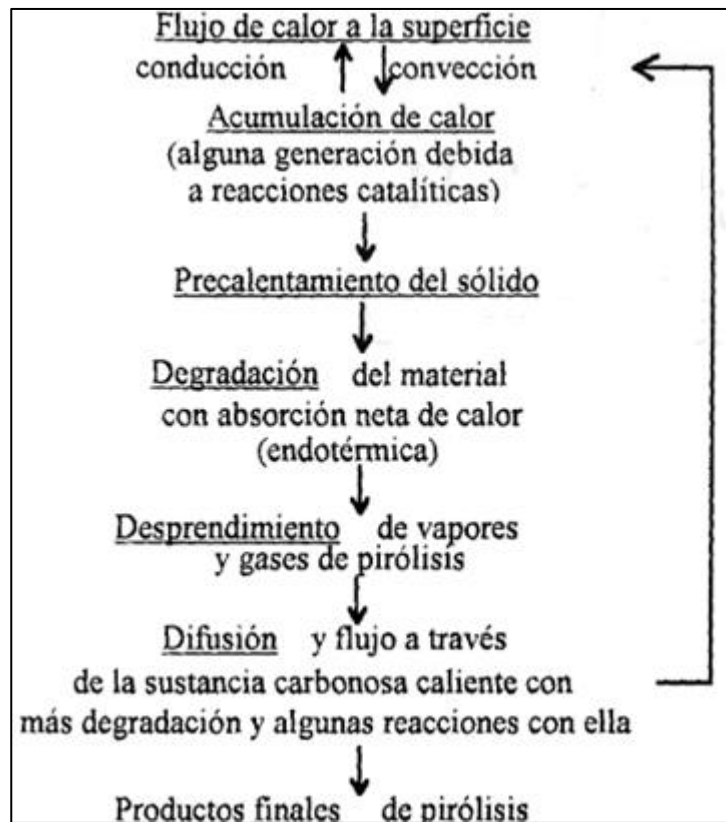


Figura 7. Esquema del proceso de pirólisis, adaptado de Conesa [11]

La fracción sólida suele estar formada por lo que se conoce como residuo carbonoso. Dicho residuo constituido por carbón, representa la pérdida total de hidrógenos del material original pirolizado. Es por tanto el producto de degradación máxima. Es posible encontrar, constituyendo esta fracción sólida, parte del material original a pirolizar que, debido a ciertas condiciones experimentales como puede ser una baja temperatura de calefacción, no es totalmente degradado y únicamente permanece como material fundido que posteriormente solidifica.

Los gases obtenidos en la degradación de materiales plásticos están formados por hidrocarburos de cadena corta que en ocasiones constituyen los monómeros del plástico original. Estos productos volátiles presentan una gran cantidad de aplicaciones comerciales [12].

Los productos más pesados derivados de la pirólisis que no pueden permanecer en estado gaseoso, condensan formando lo que se denomina como fracción líquida. Esta

fracción está formada por hidrocarburos de cadena más larga que los que se encuentran en la fase gaseosa y puede ser nuevamente craqueada para generar productos gaseosos. Por ejemplo, el producto conocido como “nafta” formado por una mezcla de parafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos, puede ser degradado para producir etileno como producto principal y propileno como subproducto, materiales de gran importancia en la industria química.

La proporción en la que se obtienen cada una de las posibles fracciones (sólida, líquida y gaseosa) depende de una serie de variables como la temperatura, la velocidad de calefacción, el tiempo de residencia, el tamaño de partícula del sólido a degradar, entre otros.

Los procesos de pirólisis se clasifican generalmente en función del rango de temperaturas utilizado para destruir la estructura plástica: bajas (inferior o igual a 600°C), medias (600–800 °C) y altas (superior a 800°C) [13]. En la mayoría de los plásticos, el proceso de pirólisis inicia alrededor de los 300°C, aunque para algunas resinas termosensibles el proceso puede iniciar antes; también la presencia de aditivos (estabilizantes, plastificantes y pigmentos) influye en el inicio de la reacción. Por lo general, se selecciona una temperatura media entre 400°C a 500°C para el proceso. La estrategia perseguida en la pirólisis térmica es la optimización del proceso para conseguir los productos más rentables, recuperando los monómeros tales como etileno, propileno, estireno, y obteniendo un elevado rendimiento de aromáticos: benceno, tolueno, xilenos [14].

Las tecnologías de pirólisis presentan tres aspectos fundamentales que las diferencian: la temperatura del proceso, la clase de equipo utilizado y la técnica de calentamiento. Se detallan a continuación los parámetros que influyen en la pirólisis:

Composición del material a pirolizar: el producto obtenido está en función al material que ingresa.

Temperatura: esta variable determina la velocidad de descomposición térmica así como la estabilidad de las materias primas que ingresan, y de igual manera influye en los productos obtenidos. Las elevadas temperaturas, mayores a 600°C, dan lugar a pequeñas

moléculas gaseosas simples; mientras que los productos líquidos más viscosos, se producen a temperaturas menores a 400°C (temperaturas bajas) y a presiones más altas.

Humedad: este parámetro influye en la temperatura, puesto que se empleará calor para evaporar el agua que pueda contener la muestra, haciendo que el proceso de pirólisis se realice a menor temperatura que la considerada en un principio.

Presión: esta condición tiene efecto tanto en el proceso de pirólisis como en la obtención de productos, se ha determinado que a presiones elevadas el rendimiento de gases no condensables incrementa, con la consecuente disminución de producto líquido.

Velocidad de calentamiento: este parámetro y la temperatura, son de gran importancia en la pirolisis.

Tiempo de residencia: un extenso tiempo de residencia de los compuestos volátiles, favorece la formación de compuestos gaseosos. La temperatura de reacción es la que marca principalmente el tiempo de reacción que se necesita.

Catalizadores: Se puede clasificar en pirólisis catalítica o térmica, dependiendo del uso o no de catalizadores [15].

2.2.2 Reactores

Existen una gran variedad de trabajos sobre pirólisis tanto térmica como catalítica donde se emplean diferentes tipos de reactores. Resulta que la caracterización de cada uno depende de muchos factores, entre ellos, el tiempo de residencia, el tipo de contacto entre la muestra a degradar (directo - indirecto), el catalizador o las cinéticas de reacción. En este trabajo de tesis doctoral se diseñó un sistema de pirólisis catalítica en dos etapas y se detalla las características del reactor de lecho fijo:

Los lechos rellenos son dispositivos de permanente aplicación en la industria de procesos, particularmente como reactores de lecho fijo, con catalizadores sólidos granulares convencionales. La mayoría de los procesos químicos actuales se llevan a cabo, o incluyen en su tren de producción, la utilización de reactores de lecho fijo (RLF) en sus diferentes variantes operacionales: reactores multifásicos, de recipiente único, multitubulares, adiabáticos, con intercambio de calor simultáneo, lechos múltiples con

intercambio de calor entre etapas, entre otros. El reactor de lecho fijo es, en general, el tipo de reactor más utilizado en la industria de procesos. En los casos en que la corriente de fluido corresponde a un gas y en el proceso no se genera una desactivación rápida del catalizador, el lecho fijo es la opción primaria como reactor. Un lecho fijo, está constituido por un relleno compacto e inmóvil de pastillas de sólido (catalizador en el caso de reactores catalíticos) ubicado en el interior de un recipiente, generalmente vertical. Poseen sencillez en relación a la construcción, particularmente en cuanto a sus características mecánicas por la ausencia de elementos móviles. La transferencia de calor con el medio externo constituye un aspecto fundamental en el modelado de este tipo de reactores. Este tipo de equipo es utilizado ampliamente en muchas reacciones catalíticas heterogéneas (Figura 8).

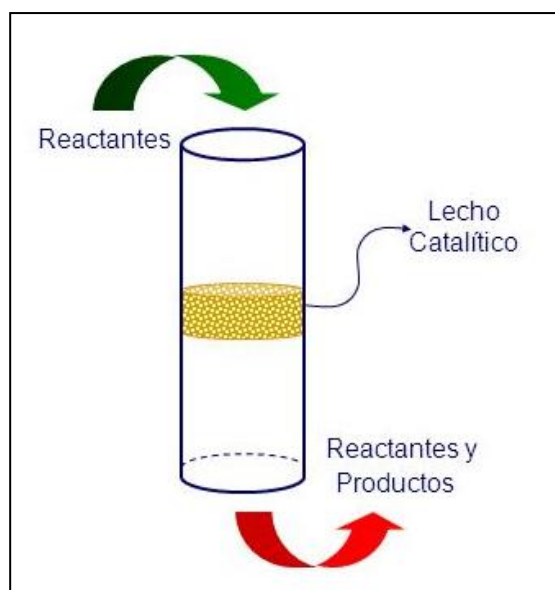


Figura 8. Esquema de un reactor lecho fijo

La baja conductividad térmica y la alta viscosidad de los plásticos son los principales desafíos para diseñar un reactor de pirólisis. La degradación térmica de los plásticos tiene un inconveniente importante, como la amplia distribución de productos de reacción y los requisitos de altas temperaturas. Por tanto, la degradación catalítica proporciona un medio para abordar estos problemas, el craqueo catalítico directo (plástico y catalizador en

contacto en un mismo reactor) se ha utilizado ampliamente debido a varias ventajas, principalmente en términos de eficiencia energética, en cuanto al uso del reactor, la temperatura de reacción y el tiempo de residencia (en la sección Pirolisis catalítica se aborda en detalle el mecanismo de reacción). Sin embargo, el craqueo catalítico directo de los residuos plásticos tiene varios inconvenientes que han impedido su éxito comercial. El primero se relaciona con la dificultad para recuperar el catalizador después de su uso, lo que aumenta el costo operativo. Además, el contacto directo con los desechos plásticos hace que el catalizador se desactive rápidamente debido a la deposición de coque y el efecto de envenenamiento de elementos extraños e impurezas como cloro, azufre y especies que contienen nitrógeno que pueden estar presentes en los desechos plásticos [16]. Por lo mencionado anteriormente, se ha diseñado un sistema en dos etapas:

ETAPA 1. Reactor de lecho fijo donde sucede la pirolisis térmica,

ETAPA 2. Reactor de lecho fijo donde los gases producidos en la etapa 1 se ponen en contacto con el catalizador dando lugar a la pirólisis catalítica.

Hay estudios de este sistema en dos etapas reportados en la literatura. Por ejemplo, Bagri y Williams [17] investigaron la pirólisis catalítica de polietileno en un reactor de pirólisis-catálisis de dos etapas de lecho fijo utilizando zeolita ZSM-5 y del tipo Y; la pirólisis de los plásticos se llevó a cabo a 500 °C y se investigó la influencia de la temperatura del lecho del catalizador entre 400 y 600 °C. Aguado y col [18] también utilizaron un reactor de pirólisis-catálisis de dos etapas para procesar polietileno usando catalizadores de zeolita HZSM-5 y Al-MCM-41 a temperaturas entre 425 y 475 °C. Muhammad y col [19] estudiaron la degradación térmica de mezclas de plásticos post consumo en reactor de pirólisis-catálisis de dos etapas para la producción de combustible.

2.2.3 Mecanismo de degradación térmica de plásticos

La degradación térmica consiste en dos reacciones distintas, las que ocurren simultáneamente en un reactor. Una es el corte aleatorio de enlaces, la que provoca una reducción del peso molecular del plástico, y la otra es el corte de fin de cadena de los

enlaces, la que genera productos volátiles. En la Tabla 3 se muestran los modelos de degradación térmica en función del tipo de plástico:

Resina	Modelo de descomposición térmica	Productos a baja temperatura	Productos a altas temperaturas
Polietileno	Corte aleatorio de cadena	Ceras, aceites parafínicos y α -olefinas	Gases y aceites livianos
Poliestireno	Combinación de unzipping y ruptura de cadena, formando oligómeros	Estireno y sus oligómeros	Estireno y sus oligómeros

Tabla 3. Modo de descomposición térmica de diferentes termoplásticos y productos, adaptado de Panda y col. [20]

Murata y col. [21] mostraron que el corte de fin de cadena se lleva a cabo en la interface gas-líquido al interior del reactor, dada la naturaleza heterógena de esta reacción (reactantes líquidos y productos gaseosos), y que esta reacción es causada por una transferencia de radicales intramoleculares. Los mecanismos de degradación están esquematizados en las siguientes ecuaciones, la vía de corte de fin de cadena (también conocido como *unzipping*) en las Ecuaciones (1) y (2), y la vía de corte aleatorio en la Ecuación (3) (Figura 9).



Figura 9. Mecanismos de degradación térmica de plásticos

La vía del corte de fin de cadena (Figura 9 (1)) parte en el extremo de una cadena de polímero y sucesivamente libera unidades de monómero. Este tipo de ruta de degradación también es conocida como reacción de despolimerización, la que involucra la sucesiva liberación de monómeros desde el fin de la cadena. En este tipo de degradación, el peso molecular del polímero decrece lentamente y gran cantidad de monómero es liberado

simultáneamente. Generalmente, la degradación de fin de cadena ocurre cuando los enlaces estructurales son más débiles que los de los grupos funcionales y sólo con moléculas de polímero portadoras de finales de cadena activados con un radical libre, catión, anión, etc. El proceso de unzipping involucra una vía de radical libre [22].

Por otro lado, la reacción de corte aleatorio ocurre (Figura 9 (3)) en un sitio al azar a lo largo de la cadena de polímero. Esta vía es inversa al proceso de policondensación, y en este caso el polímero se degrada para generar fragmentos de menor peso molecular y prácticamente no se liberan monómeros. Para que el corte aleatorio ocurra no se requiere que la cadena de polímero contenga un sitio activo. En diversos estudios se ha mostrado que el corte aleatorio es la vía principal de degradación de la pirólisis térmica de variados polímeros, en particular de poliolefinas tales como PE y PP [23]–[25]. Teniendo en cuenta las estructuras los termoplásticos, se ha observado la siguiente tendencia de resistencia al craqueo térmico HDPE seguido de LDPE y finalmente PP [26]. El corte aleatorio es caracterizado por un rápido decaimiento del peso molecular de los reactantes, obteniéndose bajas cantidades de compuestos volátiles y diversos tipos de dímeros y oligómeros del polímero original con distintos niveles de insaturación y ciclación de su estructura [27]. Los productos obtenidos de la degradación térmica dependen íntimamente de dos variables de operación fundamentales: temperatura y tiempo de residencia. A medida que la temperatura y el tiempo de residencia se incrementan la composición de los productos se desplaza hacia compuestos más termodinámicamente estables [28].

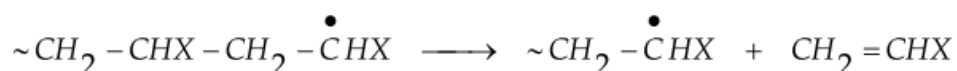
El PE también sufre degradación aleatoria a través de la migración de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono a otro, generando de esta forma dos fragmentos. Rodríguez- Vázquez y col. [29] observaron que durante la degradación térmica de LDPE a 400 °C la principal ruta de degradación correspondía a una abstracción intramolecular de hidrógeno seguida por una escisión β -. Esto fue confirmado por Mastral y col. [30], quienes además indicaron que la reacción era iniciada por un corte homolítico de la cadena de polímero lo que formaba dos fragmentos radicalarios que posteriormente pueden sufrir abstracción de hidrógeno o una reacción de corte de fin de cadena.

En general, en el caso del polietileno, el mecanismo de transferencia intramolecular está muy favorecido debido a la enorme cantidad de hidrógenos que se encuentran en la cadena de polímero a degradar, siendo el proceso mayoritario. Además, al abundar las cadenas laterales, las transferencias intramoleculares producidas favorecen a los radicales terciarios debido a que son más estables que los primarios o los secundarios. Este hecho hace que en la etapa de propagación se favorezcan las reacciones de estabilización por transferencia frente a las roturas β iniciales que dan lugar al monómero. Como resultado de esta vía preferencial, la cantidad de monómero obtenido no es apreciable, obteniéndose como resultado de este proceso de degradación térmica una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados de distinta longitud [31].

Simha y col. [32] propusieron un mecanismo para explicar el proceso de descomposición térmica de las poliolefinas y otros polímeros de adición. El mecanismo de descomposición incluye los siguientes pasos:

-Iniciación: proceso unimolecular que consiste en la ruptura de un punto de la cadena al azar o bien de las terminaciones de cadena, originando dos radicales libres

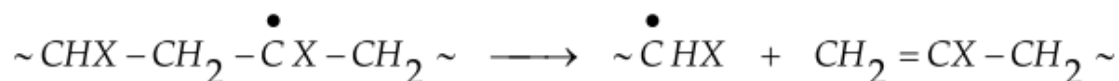
-Propagación: los radicales libres sufren reacciones de escisión β dando lugar al monómero:



-Transferencia radicalaria: las reacciones de transferencia de hidrógeno pueden ser de tipo intermolecular, en la cual un radical libre toma un hidrógeno de otra cadena, y de tipo intramolecular, en la que la abstracción se produce dentro de la misma cadena del radical. En el craqueo térmico de polietileno la transferencia de tipo intramolecular se encuentra más favorecida por la abundante presencia de átomos de hidrógeno en las cadenas del polímero. La abstracción de hidrógeno ocurre preferentemente en los átomos de carbono terciarios y los productos formados resultan de la homólisis de los enlaces C-C en la posición β al centro radicalario. Esta reacción forma especies olefínicas y fragmentos poliméricos.

Además, también se pueden formar radicales secundarios a partir de la transferencia de hidrógeno intermolecular entre un radical primario y un fragmento polimérico.

- **β-división:** origina grupos olefínicos terminales y un radical primario.



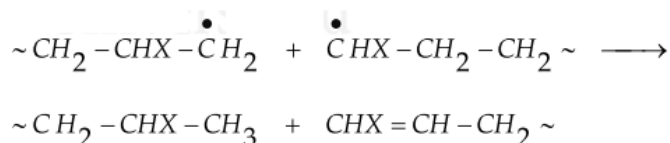
-**Formación de ramificaciones:** se pueden formar ramificaciones por la interacción entre radicales secundarios o entre un radical primario y uno secundario.

-**Terminación:** esta última fase puede ocurrir a través del modo bimolecular, entre dos radicales primarios, o por desproporción de radicales primarios.

Unión bimolecular:



Desproporción:



Una vez formado el radical libre en el paso de iniciación, o en cualquiera de los otros pasos, pueden competir dos reacciones: la reacción de propagación y la transferencia radicalaria [33].

1.2.4 Pirólisis catalítica

La adición de un catalizador mejora la calidad de los productos obtenidos en la pirólisis de residuos plásticos, permite reducir la temperatura de descomposición y, la distribución de productos puede modificarse mediante la selección del catalizador [24].






Los catalizadores comerciales que se utilizan en el craqueo catalítico pueden dividirse en tres clases:

1. Aluminio silicatos naturales.
2. Combinaciones de alúmina-silicio sintéticas amorfas.

3. Catalizadores de alúmina-silicio sintéticos cristalinos llamados zeolitas o tamices moleculares.

La mayoría de los catalizadores utilizados en las unidades comerciales hoy en día son catalizadores de la clase (3) o mezclas de las clases (2) y (3).

Las ventajas de los catalizadores de zeolita sobre los catalizadores naturales y los amorfos sintéticos son:

-  Actividad más alta
-  Rendimientos en nafta mayores para una conversión dada.
-  Producción de naftas conteniendo un mayor porcentaje de hidrocarburos parafínicos y aromáticos.
-  Producción menor de coque (y por consiguiente un mayor rendimiento, normalmente, para un nivel de conversión dado).
-  Posibilidad de conseguir conversiones más altas por paso sin craqueo excesivo [34].

Los catalizadores ácidos han sido los más empleados en la degradación de materiales plásticos ya que los centros ácidos del catalizador permiten la rotura de los enlaces carbono-carbono que los componen, mediante reacciones de transferencia de hidrógeno [35]. Las zeolitas son materiales que presentan una notable acidez favoreciendo dichas reacciones de transferencia de hidrógeno, así como ciertos efectos estéricos que permiten la selección de los productos generados.

Distintos tipos de catalizadores se han estudiado hasta el momento, como por ejemplo Fe_2O_3 [36], FCC [37], zeolitas naturales [16] y zeolitas sintéticas [38]. El empleo de catalizadores aumenta la velocidad de las reacciones de craqueo que permite obtener aumentos en las fracciones gaseosas con una reducción de fracciones líquidas [16]. Sin embargo, las fracciones líquidas mejoran controlando la deposición de coque sobre el catalizador. La actividad de un catalizador de craqueo catalítico es función de varios factores como son la relación sílice/alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), el tamaño de poro, su estructura, el pretratamiento al que haya podido ser sometido el catalizador, la proporción de sitios ácidos presentes son aspectos que condicionan los productos de degradación obtenidos.

Una adecuada selección de todos estos factores podrá conducir a la obtención del catalizador idóneo que sea capaz de generar los compuestos deseados en el proceso de craqueo y que resulten más interesantes desde el punto de vista económico e industrial [39].

2.2.5 Mecanismo de reacción craqueo catalítico

Garforth et al. [40] han investigado la degradación catalítica de poliolefinas utilizando análisis termogravimétrico para evaluar catalizadores y han encontrado que la presencia de catalizadores conlleva a una reducción en la energía de activación aparente de la reacción de degradación.

El mecanismo de degradación catalítico de plásticos se asimila a un mecanismo iónico, que involucra diferentes tipos de reacciones elementales. La degradación de cadenas de polímeros es mucho más rápida utilizando catalizadores debido a la acción de los sitios ácidos de estos, lo que produce un crecimiento de productos de menor peso molecular. Además, mediante el ion Carbenio se pueden producir isómeros, llegando, a veces, a formar compuestos cíclicos. La fuerza de acidez de un sólido ácido está caracterizada tanto por sitios de Brønsted como de Lewis; sin embargo, se ha observado que la presencia de sitios ácidos de Brønsted soporta el craqueo de compuestos olefínicos [23], [41], [42]. En el caso de los sólidos ácidos cristalinos se cree que la mayoría de los sitios ácidos se encuentran al interior de los poros del material, como en el caso de las zeolitas.

El craqueo catalítico de hidrocarburos tiene lugar en los centros ácidos del catalizador. Cuando un hidrocarburo reacciona en la superficie de estos catalizadores ácidos, ocurren una serie de reacciones en las que intervienen carbocationes y cuya velocidad depende de la naturaleza del carbocatión y de la naturaleza y la fuerza del centro ácido implicado en la reacción. En la Figura 10 se muestra la fuerza ácida relativa necesaria para distintas reacciones. Dado que hay evidencias de que una reacción dada ocurre en un intervalo relativamente estrecho de acidez de los centros ácidos, la selectividad del catalizador puede controlarse ajustando la acidez de los centros activos [43].

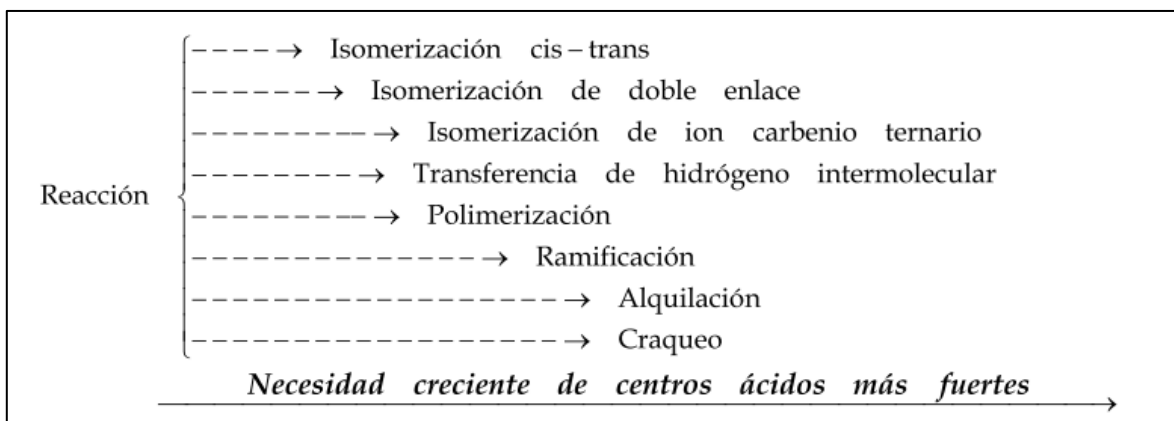


Figura 10. Fuerza relativa cualitativa de los centros ácidos necesarios en las reacciones de iones carbenio, adaptado de Muñoz [33]

Los posibles productos derivados del craqueo de residuos plástico poliolefínicos sobre catalizadores sólidos ácidos se resumen en el mecanismo que se describe en Figura 11. Dependiendo principalmente de la fuerza ácida del catalizador, procede el craqueo principalmente por escisión aleatoria (acidez media o débil) o de cadena final (acidez fuerte) dando lugar a ceras y destilados medios (gasoil, gasolina) o hidrocarburos ligeros (C_3 - C_5 olefinas), respectivamente.

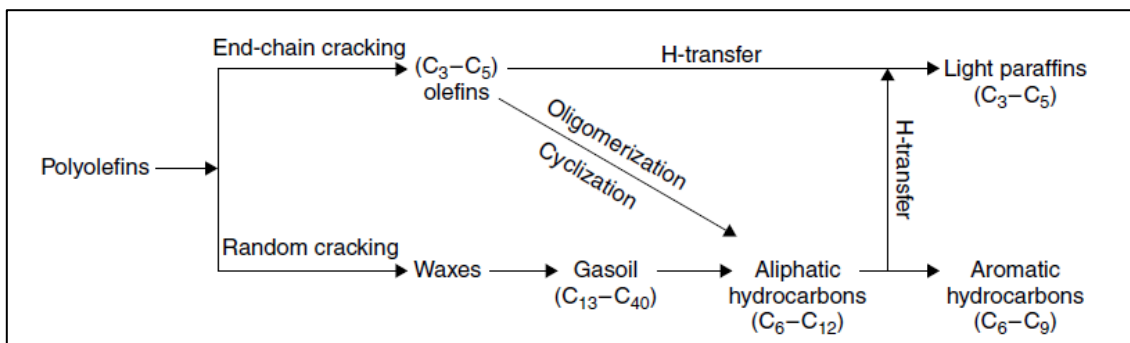


Figura 11. Posibles productos derivados del craqueo de residuos plástico, adaptado del libro *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics : converting waste plastics into diesel and other fuels* [44]

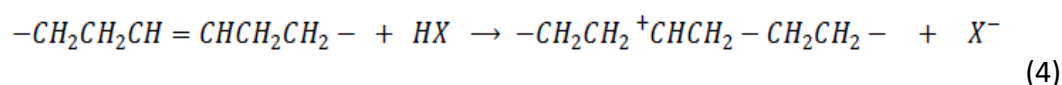
Cuanto más fuertes sean los sitios ácidos, mayor será la cantidad de producto gaseoso C_1 - C_4 formado por el mecanismo de escisión de la cadena final. Por el contrario, la cantidad de hidrocarburos C_5 - C_{12} aumenta con respecto a los catalizadores con fuerza ácida

media, ya que promueven reacciones de escisión aleatorias de la estructura del polímero [34].

2.2.5.1 Polietileno

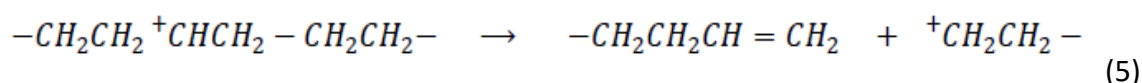
El mecanismo de ión carbenio de la pirólisis catalítica de polietileno se describe a continuación:

1. Iniciación: La iniciación puede ocurrir en algún defecto de la cadena polimérica. Por ejemplo, un enlace olefínico puede ser convertido en un ion carbenio al interior de la cadena através de una adición de un protón, como se muestra en la Ecuación (4):

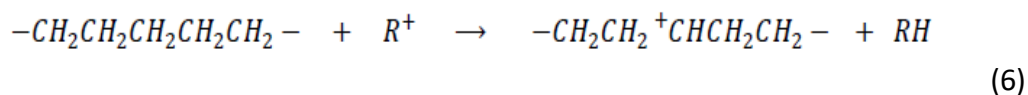


Dónde HX representa un sitio ácido del tipo Brønsted del catalizador.

La cadena de polímero puede romperse a través de corte β -, como indica la Ecuación (5):



La iniciación también puede producirse a través de abstracción aleatoria de ión hidruro por iones carbonilo de bajo peso molecular, representados en la Ecuación (6) como R^+ :

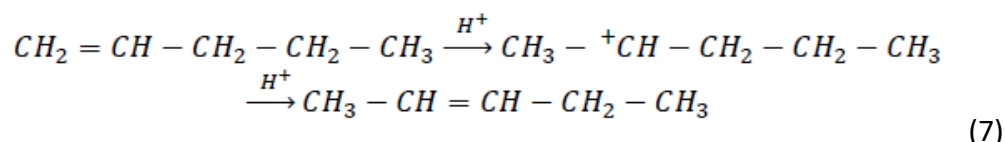


El ión carbenio recientemente formado sufre posteriormente corte β - tal como se mostró en la Ecuación (5).

2) Depropagación: El peso molecular de las cadenas poliméricas principales puede reducirse a través de sucesivos ataques de los sitios ácidos u otros iones carbenios y rompimiento de cadena, produciéndose una fracción oligomérica (aproximadamente $C_{30}-C_{80}$). Posteriores rompimientos de la fracción oligomérica probablemente por corte- directo

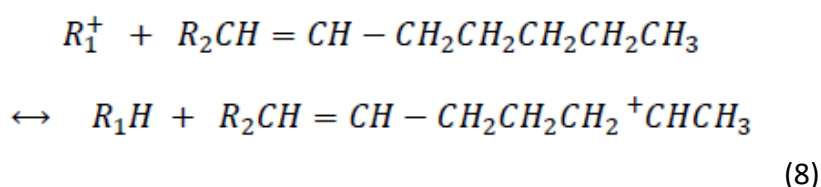
de iones carbenio de fin de cadena lleva tanto a la formación de gases por un lado, como a una fracción líquida (aproximadamente C₁₀ – C₂₅) por el otro.

3) Isomerización: Los intermediarios de ión carbenio pueden experimentar reordenamientos por cambios de átomos de hidrógeno o carbono lo que conlleva a una isomerización del doble enlace de una olefina:



Otras reacciones de isomerización importantes son el desplazamiento de grupo metilo y la isomerización de hidrocarburos saturados.

4) Aromatización: Algunos iones carbenios intermediarios pueden llevar a cabo reacciones de ciclación. Un ejemplo de esto es cuando la abstracción de ión hidruro ocurre varias posiciones alejado del doble enlace de una olefina (como se puede ver en la Ecuación (8)), con lo que se obtiene un ión carbenio olefínico, el que posteriormente puede sufrir un ataque intramolecular en su doble enlace. Este tipo de reacciones son una ruta para ciclaciones y la formación de aromáticos.



2.2.5.2 Poliestireno

La despolimerización mediante el mecanismo radicalario de muestras de PS produce elevadas cantidades de monómero (estireno). La descomposición del polímero procede de diferentes procesos cuando hay un catalizador presente. La formación de los productos volátiles de craqueo catalítico puede explicarse por el ataque electrofílico inicial sobre los anillos aromáticos del polímero por protones. Los protones atacan preferencialmente a las posiciones orto- y para- del anillo porque la cadena carbonada alifática del polímero es un

grupo liberador de electrones para los anillos aromáticos. Los productos más volátiles pueden ser derivados de los mecanismos iniciales con protonación del anillo. La descomposición térmica de los anillos aromáticos protonados de la cadena polimérica en la posición orto (1) puede permitir la liberación directa de benceno, producto primario del craqueo catalítico, o puede resultar en un acortamiento de la cadena. El benceno no se puede obtener directamente de los anillos protonados en la posición para. Sin embargo, dichos anillos pueden reaccionar con cadenas adyacentes de polímeros para producir el mismo producto de corte de cadena que se forma mediante la protonación en la otra posición. El macro catión que queda después de la evolución del benceno (2) puede sufrir una escisión β - de acortamiento de la cadena para producir (3) y el extremo de la cadena insaturado, reorganizar para formar un doble enlace interno y protonar un anillo aromático vecino (ya sea por transferencia de protones intra o intermoleculares), y ciclar para formar indano o extraer un hidruro para producir un segmento de cadena saturada. Las cantidades sustanciales de indano obtenidas por el craqueo catalítico de PS sugieren que la ciclación de (2) para formarlo es un proceso favorable. Una consecuencia de la insaturación de la cadena resultante de (2) podría ser la formación de segmentos de polieno conjugado, que posteriormente pueden ciclarse para formar naftalenos. La descomposición de (3), que podría formarse a partir de (1) o (2), puede dar como resultado la formación de estireno o la insaturación del extremo de la cadena y protonación del anillo vecino (Figura 8).

La extracción de hidruro por (3) resultaría en un extremo de cadena saturada. La falta de una producción significativa de estireno a partir de muestras de PS con catalizador sugiere que la escisión β de (3) para formar estireno no es una vía de descomposición dominante a bajas temperaturas. La insaturación del extremo de la cadena derivada de (3) puede resultar en la formación de indanos, que fueron detectados en cantidades sustanciales solamente empleando el catalizador HZSM-5. El volumen restringido de los canales de la zeolita HZSM-5 aparentemente inhibe las vías de extracción de hidruro para (3), lo que resulta en el aumento de la producción de indanos y estireno. La protonación de los anillos aromáticos adyacentes a los extremos de la cadena terminados en metilo (4)

pueden dar como resultado la formación de alquilbencenos, propeno y benceno, dependiendo de cómo se descompone el macro catión [46].

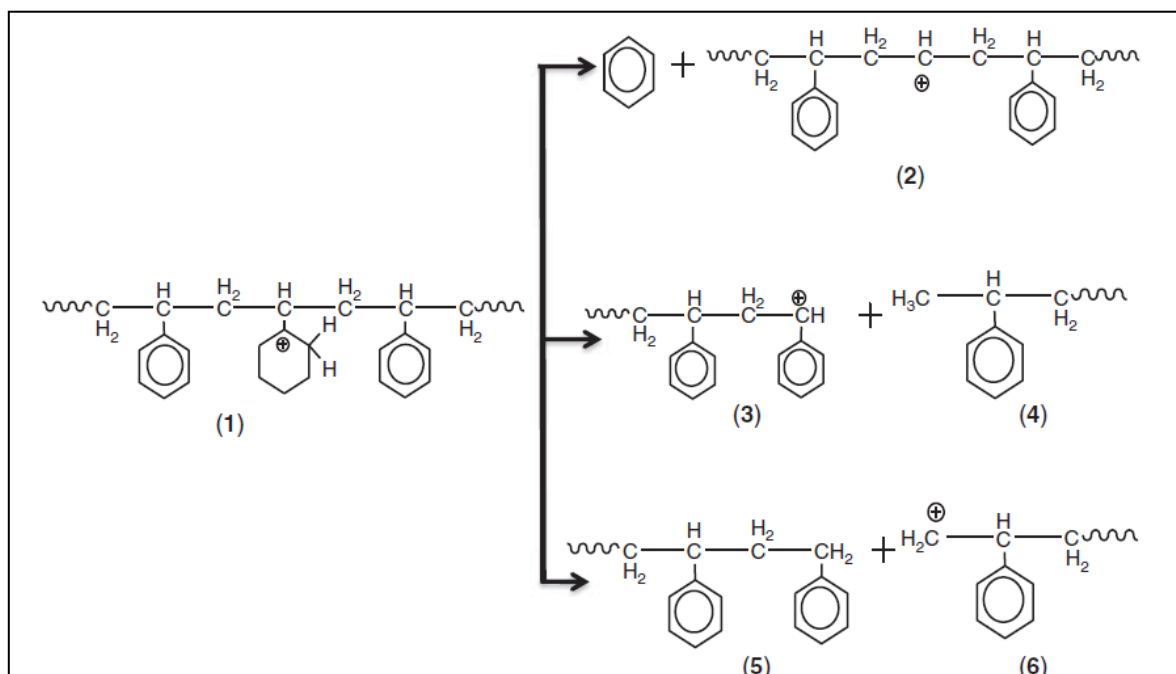


Figura 12. Mecanismo de craqueo catalítico de PS

CAPITULO 3

RECICLADO

TERCIARIO:GLICOLISIS

RECICLADO TERCIARIO: GLICÓLISIS DE PET

A lo largo de los años que lleva en el mercado, el PET se ha diversificado en múltiples sectores sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado impensables hasta el momento. Esta diversificación tan importante ha originado que el PET haya experimentado un gran crecimiento en su consumo y que siga siendo el material de embalaje que actualmente presenta las mayores expectativas de crecimiento a nivel mundial basado en el crecimiento de la demanda del producto a escala mundial y a la diversificación de sus posibilidades de uso.

3.3.1 Síntesis de PET

EL PET se puede obtener por diferentes síntesis, aunque comercialmente ha sido obtenido por dos métodos, cada uno de los cuales involucra la policondensación de bis-(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) pero difieren en términos de la materia prima utilizada. Uno de los métodos emplea Dimetil Tereftalato y la generación del BHET por trans-esterificación con etileno a temperaturas de 150–200°C y este proceso es catalizado a través de una variedad de metales como el Magnesio, Zinc, Cobalto, entre otros. El segundo método es el más reciente, el cual involucra la generación de BHET partiendo de la esterificación del ácido Tereftálico (TPA) con Etilenglicol (EG). El PET en estado amorfo puede ser transformado en botella mediante un proceso llamado biorientación de preformas (las moléculas se acomodan en forma de red, orientándose en dos direcciones, perpendicular y paralela al eje del envase). El moldeo de las preformas consiste en la inyección del polímero fundido en la cavidad del molde hasta llenarlo. Una vez lleno, la resina del polímero fundido es enfriada rápidamente para obtener así una pieza con excelente transparencia, libre de deformaciones y una magnífica exactitud dimensional lo cual es esencial para obtener botellas de excelente calidad (Figura 13).

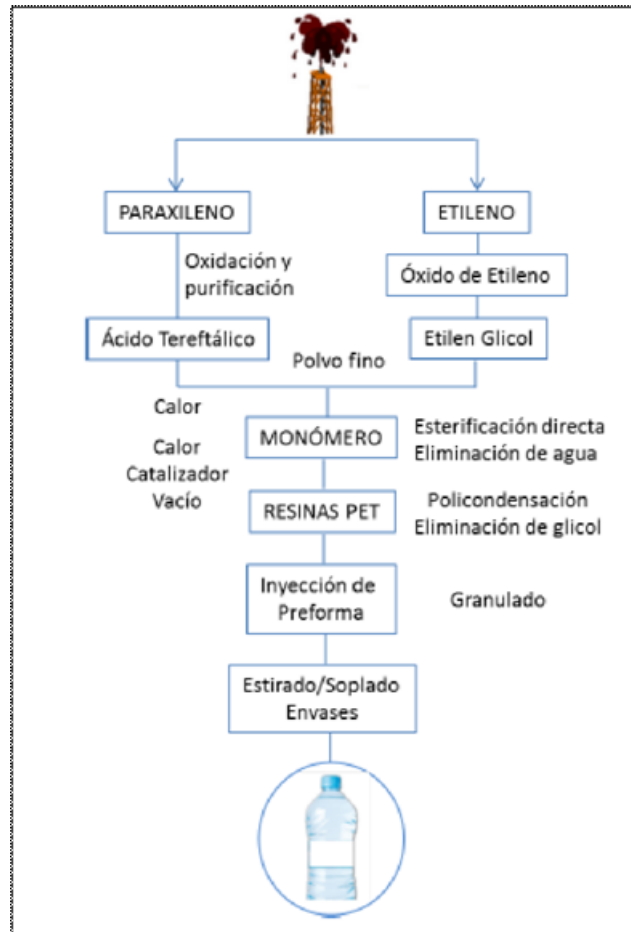


Figura 13. Proceso de elaboración de botellas de PET[47]

3.3.2 Propiedades

El PET pertenece a la familia de los termoplásticos y es un poliéster lineal cuya unidad repetitiva posee una fórmula química $(C_{10}H_8O_4)_n$ (Figura 14) [48].

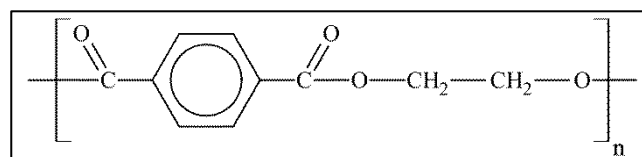


Figura 14. Unidad repetitiva del polímero PET

Se caracteriza por su elevada pureza, alta resistencia y tenacidad. De acuerdo a su orientación presenta propiedades de transparencia y resistencia química. Los primeros envases de PET aparecen en el mercado alrededor del año 1977 y desde su inicio hasta

nuestros días el envase ha supuesto una revolución en el mercado y se ha convertido en el envase ideal para la distribución moderna. El PET se clasifica en función de la viscosidad intrínseca, la cual es directamente proporcional a su peso molecular y de la modificación polimérica que reduce la velocidad de cristalización y el punto de fusión:

1. PET textil: utilizado para fabricar fibras sintéticas, principalmente poliéster. Se emplea para fabricar fibras de confección y para relleno de edredones o almohadas, además de usarse en tejidos industriales para fabricar otros productos como cauchos y lonas.
2. PET botella: utilizado para fabricar botellas por su gran resistencia a agentes químicos, gran transparencia, ligereza y menores costos de fabricación.
3. PET film: utilizado en gran cantidad para la fabricación de películas fotográficas, de rayos X y de audio.

Este polímero no se estira y no es afectado por ácidos ni gases atmosféricos, es resistente al calor y absorbe poca cantidad de agua, forma fibras fuertes y flexibles, también películas. Su punto de fusión es alto, lo que facilita su planchado, es resistente al ataque de polillas, bacterias y hongos [49].

A continuación se nombran las propiedades más importantes que lo hacen posible ser aplicado en el uso de botellas:

- BIORIENTACIÓN: Permite lograr propiedades mecánicas de barrera con optimización de espesores.
- CRISTALIZACIÓN: El PET cristaliza muy lentamente, la velocidad de cristalización está en función de la temperatura y del peso molecular. La cristalización permite lograr resistencia térmica para utilizar bandejas termo formadas en hornos a elevadas temperaturas de cocción.
- FACTOR BARRERA: Es la resistencia que ofrece el material con el que está construido un envase, al paso de agentes externos al interior del mismo. Estos agentes pueden ser gases, malos olores, humedad e incluso el oxígeno. El PET se ha declarado como uno de los mejores materiales para el envasado de alimentos principalmente por esta propiedad.

- **TRANSPARENCIA:** Es la alta claridad obtenida en el material en su estado natural (sin pigmentarlo), con un brillo muy elevado.
- **DEGRADACIÓN TÉRMICA:** La temperatura soportable por el PET sin llegar a la deformación y sin degradarse, es mayor a la de otros materiales poliméricos, su punto de fusión es de 244 a 254°C. El PET cristalizado tiene buena resistencia a temperaturas de hasta 230 °C.
- **RECICLADO Y RECUPERACION:** Este material tiene la ventaja de ser reciclado y recuperarlo casi al 100% para ser utilizado en diferentes sectores de la industria [50].

En general, estas propiedades características del PET lo convierten en el material idóneo para la realización de aplicaciones de uso común y principalmente, para la producción de distintos tipos de envases. Tanto la industria comercial alimentaria como la industria manufacturera son las que más provecho le sacan a este polímero termoplástico. A continuación, se muestran con más detalle algunas de las características más importantes:

- Peso molecular y viscosidad intrínseca

El peso molecular es el parámetro de caracterización del PET más importante, ya que depende de él características como la impermeabilidad de los gases o la resistencia mecánica. Este parámetro es directamente proporcional a la longitud de la cadena polimérica.

La viscosidad intrínseca, es una medida indirecta del peso molecular promedio del polímero y, por tanto, es dependiente de la longitud de su cadena polimérica.

- Temperatura de transición vítrea (Tg)- temperatura de fusión (Tm)

La temperatura de transición vítrea (Tg) es la temperatura a la cual un polímero amorfo se ablanda. Bajo esta temperatura, el polímero disminuye drásticamente su densidad y porcentaje de elongación, además se vuelve rígido y quebradizo. El polietileno tereftalato tiene una temperatura de transición vítrea baja lo que da lugar a que los productos realizados con PET no se puedan calentar por encima de esta temperatura.

Por otro lado, la temperatura de fusión (Tm) es la temperatura a la cual la cadena polimérica abandona su estructura cristalina y se transforma en un líquido desordenado. La

porción amorfa del polímero sólo experimentará la fase vítrea y la porción cristalina sólo la fase de fusión.

- Cristalinidad

La cristalinidad es el fenómeno físico con el cual las macromoléculas pasan de una estructura en la cual su disposición espacial es desordenada (estructura amorfa, transparente a la luz) a una estructura uniforme y ordenada (estructura cristalina, opaca a la luz) que le confiere a la resina una coloración blanca lechosa. En otras palabras, es el porcentaje de segmentos cristalinos dentro de un termoplástico cristalino. El PET es un polímero semicristalino, por lo que tiene regiones amorfas y cristalinas. Este polímero cristaliza lentamente, tiene un grado de cristalinidad bajo, siendo su porcentaje de segmentos cristalinos de 25 – 40%

3.3.4 Mecanismo de reacción

La glicólisis involucra la inserción de un diol, como etilenglicol (EG), mediante reacciones de transesterificación entre el diol y los grupos éster del PET para producir oligómeros y/o monómeros. Uno de los productos principales es el monómero bis-(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) que puede ser fácilmente utilizado en la producción de PET virgen, mientras que los oligómeros pueden emplearse como bloques de construcción en la síntesis de otros polímeros de alto valor económico, como espumas de poliuretano, copoliésteres, entre otros [51]. Se lleva a cabo en un rango de temperatura comprendido entre 180-240 °C, en exceso del glicol y la presencia del metal en el catalizador es de suma importancia ya que es el responsable de activar al grupo carbonilo del éster de la cadena de PET para que se lleve a cabo la despolimerización (Figura 15) [52][53]. Diferentes autores han reportado uso de acetatos de metales como zinc, manganeso, cobalto como catalizadores para la glicólisis obteniendo conversiones de hasta el 98% con rendimientos al BHET cercanos al 80% y con un orden de actividad $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Co^{+2} > Pb^{+2}$. Sin embargo, la mayoría de estas sales metálicas son solubles en EG, son difíciles de separar requiriendo de una unidad operación adicional (destilación). Recientemente se han reportado una serie de nuevos catalizadores entre los que se pueden encontrar los líquidos iónicos [54] y óxidos

metálicos [55]. Estos últimos han sido estudiados en catálisis ya que poseen ciertas características entre las cuales se destacan: elevada fuerza mecánica, altos puntos de fusión, flexibilidad de ser usados en lechos fijos o fluidizados, fácil de separar, posibilidad de reuso y larga vida útil. Al realizar un consenso de los estudios de la cinética de la glicólisis, se ha llegado a plantear lo siguiente: el PET es convertido en oligómeros de alto peso molecular y luego estos se convierten en oligómeros de bajo peso molecular y, finalmente en dímeros y monómeros, o directamente en monómero. Una vez alcanzado el equilibrio entre monómeros y dímeros al aumentar el tiempo de reacción se favorece la reacción inversa [56]. En la Figura 15 se muestra el posible mecanismo de reacción catalizado por óxidos metálicos, donde el catión del metal interacciona con oxígeno del C=O del PET creando de esta forma una carga positiva parcial. Los pares libres de electrones en el oxígeno del EG atacan fácilmente al grupo C=O, dando como resultado la formación de un nuevo enlace C-O (O del EG). Dicha interacción del metal con el grupo carbonilo del PET dependerá del estado de oxidación y de la naturaleza del catión.

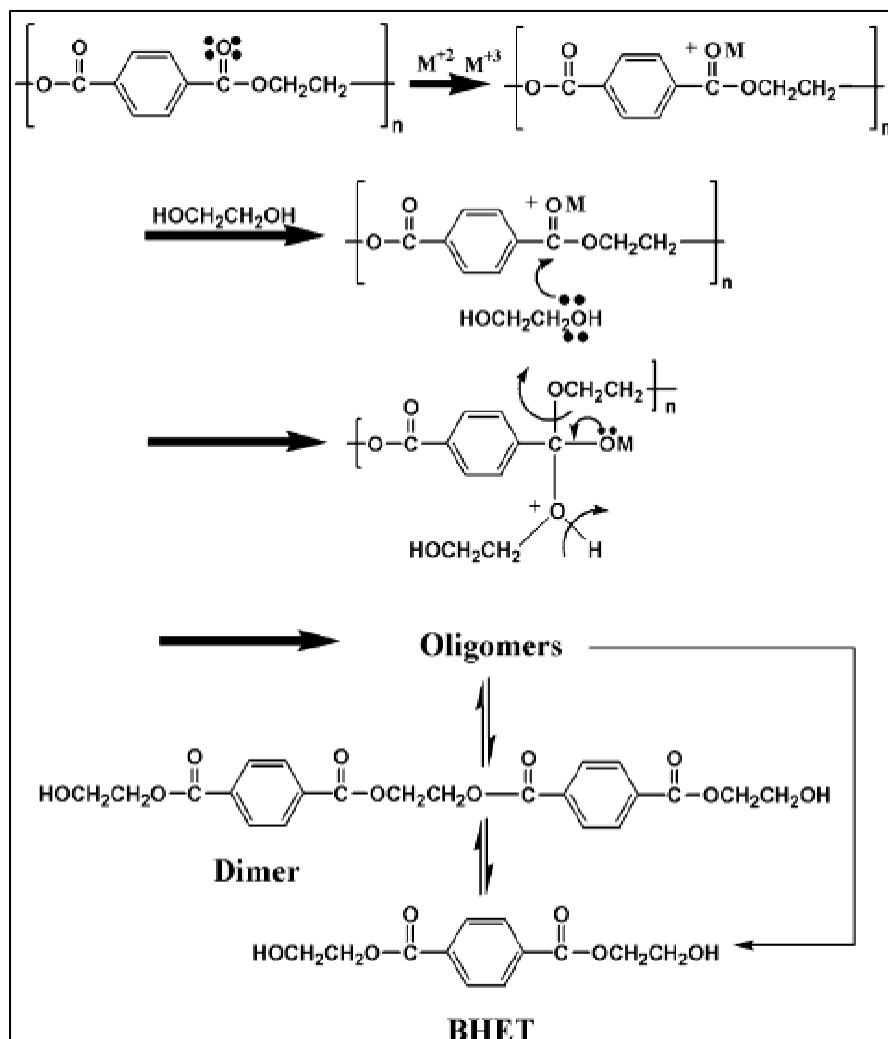


Figura 15. Mecanismo de reacción de glicólisis de PET catalizada por óxidos metálicos

Con la perspectiva de reutilizar y dar una nueva vida útil a los residuos, los sólidos que se evaluaron como catalizadores de la glicólisis son óxidos metálicos provenientes del reciclado de baterías ion-Li (LIBs) y pilas alcalinas agotadas.

3.3.5 Problemáticas ambientales relacionadas con las pilas alcalinas y las baterías ion-Li

El consumo de baterías alcalinas y de Zn/C ha aumentado en los últimos años, por lo tanto su disposición final representa un problema ambiental cada vez mayor. Representan un residuo peligroso debido a los metales presentes en ellas. El Zn está presente tanto en pilas alcalinas como de Zn/C y su reciclaje es interesante desde el punto

de vista ambiental y económico. De acuerdo con la Bolsa de Metales de Londres (LME), el precio del zinc en julio de 2017 fue de \$2,8 por Kg (EE. UU.). Se han propuesto varios procesos para el reciclaje de pilas agotadas, como los métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. La hidrometalurgia tiene algunos beneficios: bajo costo de instalación, la posible recuperación de lixiviados y la disminución de la contaminación del aire [57].

Por otro lado, las baterías de ion-Li (LIBs) son utilizadas como fuente de energía en pequeños dispositivos portátiles y vehículos eléctricos. El crecimiento del uso de estas baterías lleva a un elevado número de residuos (tóxicos y peligrosos), resultando imprescindible el reciclado de las mismas para la preservación del medio ambiente y la recuperación de recursos de valor. El material catódico es la parte más cara de las baterías y consiste en un óxido de Li, generalmente de la forma LiMO_2 donde M es generalmente Co. La recuperación del Cobalto es muy importante debido a que es un recurso no renovable de alto valor económico, ampliamente demandado para la fabricación de LIBs y que a su vez resulta útil en materiales catalíticos [58].

Debido a esto, se torna imprescindible el reciclado de pilas y baterías, dado que por su importante funcionalidad en las sociedades contemporáneas, el gran nivel de descarte de tecnologías al poco tiempo de uso, la acumulación de estos objetos que ya cumplieron su ciclo de vida se vuelve una problemática a gran escala. A esto se le suma la poca disponibilidad de lugares en los cuales se pueda depositar estos residuos y aun los más efímeros lugares donde puedan tratar estas pilas y baterías para poder reciclarlas y hacer útil nuevamente sus componentes bajo la forma de algún otro producto.

Por otro lado, las pilas y baterías en el ambiente pueden sufrir de corrosión, con la consecuente liberación de los metales que las componen, produciéndose una lixiviación de esos metales en el ambiente lo que conlleva a la contaminación del medio que rodea a esas pilas y baterías. Además, hay que tener en cuenta que muchos de los metales con los que se conforman se extraen en procesos muy corrosivos para el medio ambiente, como lo es la actividad minera. Por lo tanto, el reciclado de pilas y baterías no solo ayudaría a prevenir la liberación de esos metales pesados al medio ambiente, sino también al cese de

actividades degradativas a nivel ambiental y a la disminución del volumen de desechos tecnológico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM, "ASTM D883 - 12 Standard Terminology Relating to Plastics," 2012. [Online]. Available: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D883-12.htm>. [Accessed: 23-Oct-2019].
- [2] A. Merrington, *Recycling of Plastics*, Second Edi. Elsevier Inc., 2015.
- [3] M. Beltrán and A. Marcilla, "Tipos de plasticos, aditivación y mezclado," in *Tecnología de polímeros*, 2011, pp. 44–62.
- [4] C. A. de la I. Plastica, "Anuario Estadístico de la Industria Plástica Actualización 2017," Argentina, 2017.
- [5] CEAMSE UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES, "Estudio De Calidad De Los Residuos Solidos Urbanos (Rsu) De La Ciudad Autonoma De Buenos Aires," Buenos Aires, 2015.
- [6] WORLD ECONOMIC FORUM, "The New Plastics Economy Rethinking the future of plastics," 2016.
- [7] J. E. G. Mora, *Plasticos De Un Solo Uso*. 2018.
- [8] L. Rocha, "Alerta por los 'niveles alarmantes' de contaminación por plásticos en el río Paraná - Infobae." [Online]. Available: <https://www.infobae.com/sociedad/2019/04/20/alerta-por-los-niveles-alarmantes-de-contaminacion-por-plasticos-en-el-rio-parana/>. [Accessed: 01-Sep-2020].
- [9] G. P. Karayannidis, A. K. Nikolaidis, I. D. Sideridou, D. N. Bikiaris, and D. S. Achilias, "Chemical recycling of PET by glycolysis: Polymerization and characterization of the dimethacrylated glycolysate," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, no. 11, pp. 1338–1347, 2006, doi: 10.1002/mame.200600243.
- [10] N. E. Ikladios, "Recycling of Poly(ethylene terephthalate): Identification of Glycolysis Products," *J. Elastomers Plast.*, vol. 32, pp. 140–151, 2000, doi: 10.1177/009524430003200203.
- [11] J. A. C. Ferrer, "ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS PLÁSTICOS DE POLIETILENO Y NEUMÁTICOS USADOS," 1996.
- [12] M. D. R. Hernández, "Evaluación de la pirósis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados," Universidad de Alicante, 2007.
- [13] J. M. Encinar and J. F. González, "Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study," *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 7, pp. 678–686, 2008, doi: 10.1016/j.fuproc.2007.12.011.
- [14] Dr John Scheirs Professor Walter Kaminsky, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

- [15] I. Aracil, "Formación de contaminantes y estudio cinético en la pirólisis y combustión de plásticos (PE, PVC y PCP). Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante," Universidad de Alicante, 2008.
- [16] M. Syamsiro, H. Saptoadi, T. Norsujianto, and P. Noviasri, "Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors," *Energy Procedia*, vol. 47, pp. 180–188, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.01.212.
- [17] P. T. Williams and R. Bagri, "Hydrocarbon gases and soils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis," *Int. J. Energy Res.*, vol. 28, no. 1, pp. 31–44, 2004, doi: 10.1002/er.949.
- [18] J. Aguado, D. P. Serrano, G. S. Miguel, M. C. Castro, and S. Madrid, "Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system," vol. 79, pp. 415–423, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.11.008.
- [19] C. Muhammad, J. A. Onwudili, and P. T. Williams, "Thermal Degradation of Real-World Waste Plastics and Simulated Mixed Plastics in a Two-Stage Pyrolysis – Catalysis Reactor for Fuel Production," doi: 10.1021/ef502749h.
- [20] A. K. Panda, R. K. Singh, and D. K. Mishra, "Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products — A world prospective," vol. 14, pp. 233–248, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.07.005.
- [21] K. Murata, Y. Hirano, and Y. Sakata, "Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers," vol. 65, pp. 71–90, 2002.
- [22] B. Singh and N. Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation," vol. 93, 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008.
- [23] A. K. Panda and R. K. Singh, "Experimental Optimization of Process for the Thermo-catalytic Degradation of Waste Polypropylene to Liquid Fuel," *Adv. Energy Eng. Adv. Energy Eng.*, vol. 1, no. 3, 2013.
- [24] J. Aguado, D. P. Serrano, and J. M. Escola, "Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes : A Review," pp. 7982–7992, 2008.
- [25] D. S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A. A. Lappas, and E. V Antonakou, "Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)," vol. 149, no. 2007, pp. 536–542, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.076.
- [26] Y. Sakata, A. Uddin, and A. Muto, "Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts," vol. 51, pp. 135–155, 1999.
- [27] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo, and F. Fraternali, "Recycling of plastic solid

waste: A state of art review and future applications,” *Compos. Part B Eng.*, pp. 1–14, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.09.013.

[28] A. Demirbas, “Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons,” vol. 72, pp. 97–102, 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2004.03.001.

[29] C. Mark, N. Sidney, M. Rodri, M. Edge, and E. Fontan, “Degradation and stabilisation of poly (ethylene- stat -vinyl acetate): 1 e Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms,” vol. 91, pp. 154–164, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.034.

[30] J. C. Jose F. Mastral, Cesar Berruenco, “Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series,” no. 7, pp. 1365–1371, 2006.

[31] Q. Zhou, Y. Wang, C. Tang, and Y. Zhang, “Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE,” vol. 80, pp. 23–30, 2003.

[32] R. Simha and L. A. Wall, “Kinetics of chain depolymerization,” *J. Phys. Chem.*, vol. 56, no. 6, pp. 707–715, 1952, doi: 10.1021/j150498a012.

[33] D. B. Muñoz, “Craqueo catalítico de polímeros; estudio de diferentes sistemas polímero/catalizador,” 2008.

[34] catedra de procesos Industriales, *Craqueo catalítico*. .

[35] G. Audisio and F. Bertini, “C a t a l y t i c D e g r a d a t i o n o f P o l y m e r s : P a r t I I I Degradation of Polystyrene * Pier Luigi Beltrame & Paolo Carniti Many studies have been carried out on the mechanism of thermal degradation of polystyrene . Very large amounts of st,” vol. 29, pp. 191–200, 1990.

[36] M. Sarker and M. M. Rashid, “Hydrocarbon Compounds Fuel Recover from LDPE / HDPE / PP / PS Waste Plastics Mixture Using Zinc Oxide Catalyst,” vol. 1, no. 2, pp. 14–24, 2013.

[37] K. Lee, “Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes,” vol. 85, pp. 372–379, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.032.

[38] A. López, I. De Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, and A. Adrados, “Pyrolysis of municipal plastic wastes : Influence of raw material composition,” *Waste Manag.*, vol. 30, no. 4, pp. 620–627, 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2009.10.014.

[39] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, and A. S. Nizami, “Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, pp. 822–838, 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.06.022.

- [40] G. Manos, A. Garforth, and J. Dwyer, "Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures," pp. 1198–1202, 2000.
- [41] J. M. and H. S. W. KAMINSKY, "RECYCLING OF PLASTICS," vol. 1, pp. 91–110, 1976.
- [42] O. Alam, M. Billah, and D. Yajie, "Characteristics of plastic bags and their potential environmental hazards," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 132, no. January, pp. 121–129, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.01.037.
- [43] B. . W. A. Corma, "The Chemistry of Catalytic Cracking," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 25, no. 3, pp. 421–458, 1983.
- [44] W. Kaminsky, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [45] J. SCHEIRS and W. KAMINSKY, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, WILEY SERI., vol. 2006, no. 9. Australia, 2006.
- [46] R. Francis, *Recycling of Polymers*. Weinheim, Germany All: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [47] A. A. Amador, "Proyecto de Inversion en una Planta Recicladora de PET en el Estado de Puebla," Oct. 2006.
- [48] L. Cascante, "Acerca del PET," 2012.
- [49] "PET | Tecnología de los Plásticos." [Online]. Available: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.ar/2011/05/pet.html>. [Accessed: 14-Mar-2018].
- [50] J. R. REYES CARCANO, "ESTUDIO DE FACTIBILIDAD PARA LA INSTALACION DE UNA PLANTA RECICLADORA DE ENVASES DE PET.," 2009.
- [51] G. Colomines, J. J. Robin, and G. Tersac, "Study of the glycolysis of PET by oligoesters," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 10, pp. 3230–3247, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.02.047.
- [52] M. Imran *et al.*, "Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 4, pp. 904–915, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.007.
- [53] M. Imran *et al.*, "catalysts for the chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) via glycolysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 4, pp. 904–915, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.007.
- [54] Q. F. Yue, L. F. Xiao, M. L. Zhang, and X. F. Bai, "The glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts," *Polymers (Basel)*., vol. 5, no. 4, pp. 1258–1271, 2013, doi: 10.3390/polym5041258.





- [55] L. Bartolome, M. Imran, B. G. Cho, W. a. Al-Masry, and D. H. Kim, "Recent Developments in the Chemical Recycling of PET," *Mater. Recycl. - Trends Perspect.*, pp. 65–84, 2012, doi: 10.5772/33800.
- [56] H. Wang, Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang, and Y. Zhang, "Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 5, pp. 1535–1544, 2009, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.025.
- [57] M. V Gallegos, L. R. Falco, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, and H. J. Thomas, "Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc – carbon batteries . An application as catalysts for VOCs elimination," vol. 33, pp. 1483–1490, 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.03.006.
- [58] C. G. Marcoccia, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, and H. Thomas, "Baterías de ion-Li como materias primas para la obtención de óxido de cobalto."

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTAL





EXPERIMENTAL

Este capítulo se organiza en cuatro secciones:

-  4.1 Preparación de los plásticos para las caracterizaciones y reacciones,
-  4.2 Reciclado terciario: pirólisis,
-  4.3 Reciclado terciario: glicólisis y
-  4.4 Técnicas de caracterización: fundamentos arreglo experimental

SECCIÓN 4.1. Preparación de los plásticos para las caracterizaciones y reacciones

En todos los casos se prosiguió siguiendo esta metodología. En primer lugar, se recolectaron residuos plásticos y se prosiguió con una separación diferencial siguiendo el código de norma IRAM 1370. A cada uno se le hizo un tratamiento especial y se mencionan a continuación las metodologías empleadas:

-  Para caso de las muestras de polietilentereftalato (PET) provenientes de la basura se trabajó con botellas de bebidas de agua mineral. Se descartaron las etiquetas y tapas y, se realizaron lavados con agua y detergente. Finalmente se hizo un lavado final con agua destilada y se las dejó secar a temperatura ambiente.
-  Para el caso de las muestras de polietileno de baja densidad (LDPE) provenientes de la basura se trabajó con bolsas de alimentos y se las separaron por color azul y transparente y se realizaron lavados con agua y detergente. Finalmente se hizo un lavado final con agua destilada y se las dejó secar a temperatura ambiente.
-  Para el caso de las muestras de polietileno de alta densidad (HDPE) provenientes de la basura se trabajó con un envase de shampoo. Se separó la parte de color blanco de las que contiene otras pigmentaciones para trabajar sólo con ella.
-  Para el caso de las muestras de poliestireno (PS) provenientes de la basura se trabajó con bandejas de alimentos de color blanco (PS expandido). Finalmente se hizo un lavado final con agua destilada y se las dejó secar a temperatura ambiente.

Después de dicha separación, se los trituran manualmente hasta lograr fragmentos de 1cm^2 y se realizaron lavados sucesivos con agua destilada. Finalmente, se los dejaron secar a temperatura ambiente hasta lograr un peso constante, rotulándolos como se describe en la Tabla 1.

RESIDUOS PLÁSTICOS	COLOR	NOMENCLATURA
Polietilentereftalato	transparente	PETb
Polietileno de baja densidad	transparente	LDPEt
	azul	LDPEa
Polietileno de alta densidad	transparente	HDPEb
Poliestireno expandido	blanco	PSb

Tabla 1. Residuos plásticos domiciliarios y nomenclatura empleada

Todos los plásticos comerciales son de la marca Sigma Aldrich y cuentan con las siguientes especificaciones:

PLÁSTICOS COMERCIALES	CARACTERÍSTICAS	COLOR	NOMENCLATURA
Polietilentertalato	Punto de fusión $250\text{-}255\text{ }^{\circ}\text{C}$, densidad $1,68\text{ g/ml}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Contiene 30% de partículas de vidrio como carga reforzante, forma: granallas.	transparente	PETc
Polietileno de baja densidad	Punto de fusión $100\text{-}125\text{ }^{\circ}\text{C}$, densidad $0,918\text{ g/ml}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, forma: granallas.	transparente	LDPEc
Polietileno de alta densidad	Punto de fusión $125\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, densidad $0,952\text{ g/ml}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, forma: granallas.	transparente	HDPEc
Poliestireno	Peso molecular promedio en peso (M_w) 192.000 , forma: granallas.	transparente	PSc

Tabla 2. Plásticos comerciales y nomenclatura empleada

Con el objetivo de analizar sus propiedades poliméricas, todas las muestras fueron caracterizadas por FTIR, SEM-EDS, Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las especificaciones de los métodos se abordarán en la sección *Caracterizaciones*.

SECCIÓN 4.2. Reciclado terciario: pirólisis

4.2.1 Reactores de lecho fijo

Las reacciones se llevaron a cabo en un equipo que se diseñó en esta Tesis y se muestran las imágenes del mismo en la Figura 1.

- *¿En qué consiste una pirólisis catalítica en dos etapas?*

En la primera etapa, se somete a los plásticos a pirólisis (degradación térmica de plásticos sin oxígeno) en un reactor de lecho fijo y los gases así obtenidos pasan a la siguiente etapa. En esta segunda etapa, sucede un craqueo catalítico en otro reactor de lecho fijo. Cabe mencionar que la pirólisis catalítica por contacto directo, es decir reactivos en un mismo reactor, tiene una serie de inconvenientes que se mencionan a continuación: el primero se refiere a la dificultad para recuperar el catalizador después de su uso, aumentando el costo del funcionamiento. El segundo se refiere a la rápida desactivación del catalizador a la deposición de materia carbonosa y el efecto de envenenamiento de elementos extraños e impurezas como cloro, azufre y especies que contienen nitrógeno que pueden estar presentes en los desechos plásticos.

Cada una de sus partes se indican (A-F) en las imágenes pudiéndose diferenciar cada una de ellas:

- A. Controladores de temperatura de los reactores
- B. Reactor 1 tipo lecho fijo (diámetro externo 2 cm y diámetro interno 1,5 cm). Aquí se deposita el plástico
- C. Reactor 2 tipo lecho fijo (diámetro externo 2 cm y diámetro interno 1,5 cm). Aquí se deposita el catalizador. Se realiza un empaquetado con fibra de vidrio y esferas de vidrio para no perder carga
- D. Recolección de fracciones líquidas con baño de hielo y sal
- E. Recolección de fracciones gaseosas
- F. Controlador del flujo de N_2

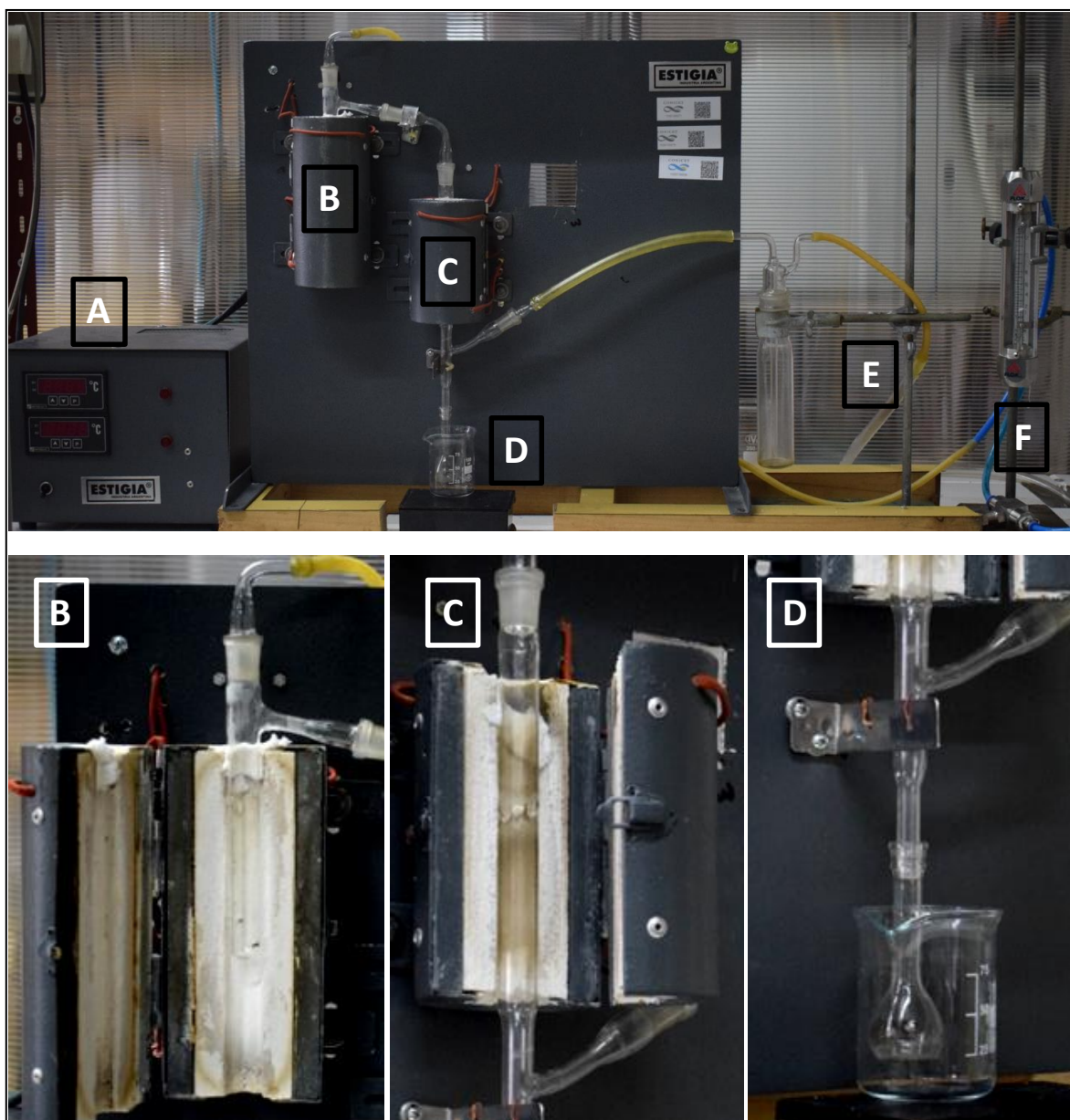


Figura 1. Fotografías de los reactores empleados

4.2.2 Condiciones experimentales

Para el diseño de experiencias, en las etapas que así lo requieren, se seleccionan dos o tres niveles de alguna de las variables operativas, manteniendo fijas las restantes, de manera de obtener resultados confiables con el menor número de experiencias posibles.

En la Tabla 2 se muestran las variables operativas que fueron analizadas y la temperatura se definió en base a los resultados logrados con el análisis previo por TGA-FTIR.

PARÁMETRO OPERACIONAL	ESTUDIO
Temperatura de reacción	Reactor con plástico a 500 °C y reactor con catalizador a 500 °C
Tiempo de reacción	45 min
Flujo de Nitrógeno	70 cm ³ /min
Relación plástico:catalizador	100:1
Catalizadores	Zeolita, Alúmina, Platino soportado en Alúmina


Tabla 3. Condiciones experimentales evaluadas


Para todos los ensayos evaluados se prosiguió de la siguiente manera:

Una vez pesadas las masas de plástico y catalizador se arma el equipo como se muestra en la Figura 1 y se deja purgando con N₂ durante 15 min. Entre el reactor 1 y 2 se coloca una manta calefactora para mantener la temperatura y evitar condensación de líquidos entre ellos. El reactor 2 que contiene el catalizador se enciende primero y se deja estabilizar la temperatura hasta alcanzar los 400 °C. A continuación, se enciende el reactor 1 (en este momento se coloca el baño de hielo y sal la salida del reactor 2), y se setea la temperatura de reacción a 500 °C en ambos reactores.

El equipo se apaga una vez finalizado el tiempo de reacción y se almacenan en la heladera las fracciones líquidas recolectadas para posteriores caracterizaciones por GC-MS. Finalmente se desarma el equipo para realizar la limpieza de los reactores con tolueno.

- Sólidos evaluados como catalizadores

 Zeolita comercial del tipo ZSM-5 (CBV 5524G, CAS 1318-02-1) forma amónica, relación molar SiO₂/Al₂O₃ 50 y porcentaje en peso de Na₂O 0,05.

 La gamma Al₂O₃ utilizada en este trabajo de Tesis es PURALOX® marca comercial de los óxidos de aluminio derivados de la activación controlada de hidratos de alúmina de alta pureza PURAL. El proceso utilizado para la preparación de estos óxidos de aluminio de alta

pureza permite controlar las propiedades físicas y, por lo tanto, adaptar un producto para sus necesidades. El proceso controlado de fabricación de estos materiales provee sólidos con excelentes actividades catalíticas específicas, alta estabilidad de superficie y baja pérdida por desgaste. Las especificaciones de estos óxidos dados por la empresa se detallan a continuación y en el gráfico siguiente (Figura 2), observándose las características de las diferentes Al_2O_3 en cuanto a su Superficie Específica, Volumen de Poro y Radio medio de Poro.

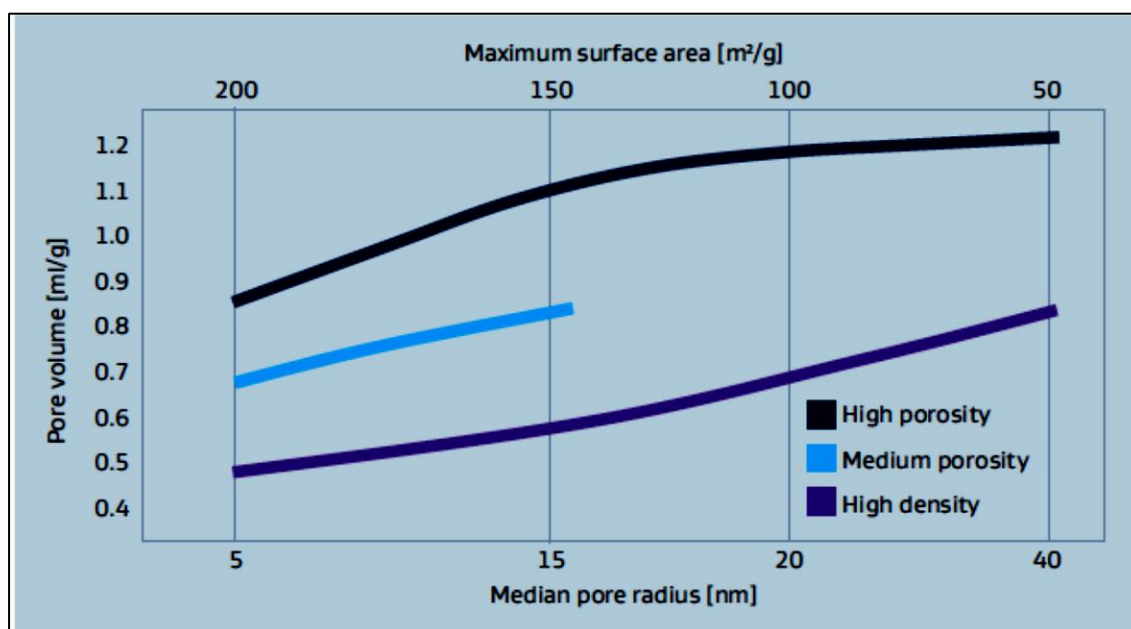


Figura 2. Especificaciones de la gamma alúmina empleada

La Tabla 4 indica algunas de las propiedades de estructurales de las alúminas de alta y media porosidad y de alta densidad.

Propiedades	Alta Densidad	Alta y Media Porosidad
Densidad (g L^{-1})	500 - 800	200 - 500
Radio Medio de Poro (nm)	4 – 10	11- 17
Superficie BET (m^2g^{-1})	90 – 210	75 – 150
Volumen de Poro (mLg^{-1})	0.35 – 0.50	0.70 – 1.00
Al_2O_3 (%)	98	96
Na_2O (%)	0.002	0.002

Impurezas	SiO ₂ hasta 120 ppm	Hasta 4% (Fe, Ti y Si como óxidos)
------------------	--------------------------------	------------------------------------

Tabla 4. Propiedades de la alúmina PURALOX®



Catalizador bifuncional de Pt- γ -Al₂O₃ 0,20% p/p en forma de granalla de fuente comercial.

SECCIÓN 4.3. RECICLADO TERCIARIO: GLICÓLISIS

La reacción de glicólisis de PET con etilenglicol (Sigma Aldrich) se llevó a cabo en un reactor de vidrio de tres bocas operando a reflujo a presión atmosférica y temperatura controlada de 196 °C, velocidad de agitación de 300 rpm y atmósfera de aire. En todas las reacciones se utilizaron 2 g de PET, el tiempo de reacción fue de 2 h y se utilizaron relaciones PET/CATALIZADOR y PET/EG de 100:1 y 1:8, respectivamente. En la Figura 3 se ilustra el flujo de trabajo que se llevó a cabo en este proceso.

4.3.1 Extracción, purificación y caracterización del monómero

Finalizado el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente y se agregaron 60 ml de agua destilada hirviendo manteniendo la temperatura a 90°C y agitación durante 60 min para disolver el monómero en la fase acuosa. A continuación, se agregaron 40 ml de agua destilada hirviendo y para la extracción del monómero se realizaron 2 filtraciones sucesivas en caliente (Munkutell, filtro de microfibra de vidrio MG-C 1.2 µm y 0,7 µm) [1]. El filtrado final que contiene producto, EG y catalizador, fue almacenado a 4°C en la heladera durante 16 h con el objetivo de cristalizar el monómero. Después de filtrarlo, el mismo fue lavado con agua destilada fría y secado a 60°C hasta alcanzar un peso constante.

Dado que el PET no convertido no es factible de cuantificarse se definió a la producción de BHET de acuerdo a la masa de BHET producido respecto de la masa de PET empleada:

$$\%BHET = \frac{m_{BHET}}{m_{oPET}} \frac{P_{MPET}}{P_{MBHET}}$$

Siendo m_{oPET} es la masa de PET empleada para la reacción (2 g), m_{BHET} es la masa de BHET producida P_{MPET} y P_{MBHET} son los pesos moleculares de PET (su unidad repetitiva 192 g mol⁻¹) y BHET (254 g mol⁻¹) [2]. El producto obtenido fue caracterizado por FTIR, SEM-

EDS, Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H Y ^{13}C .

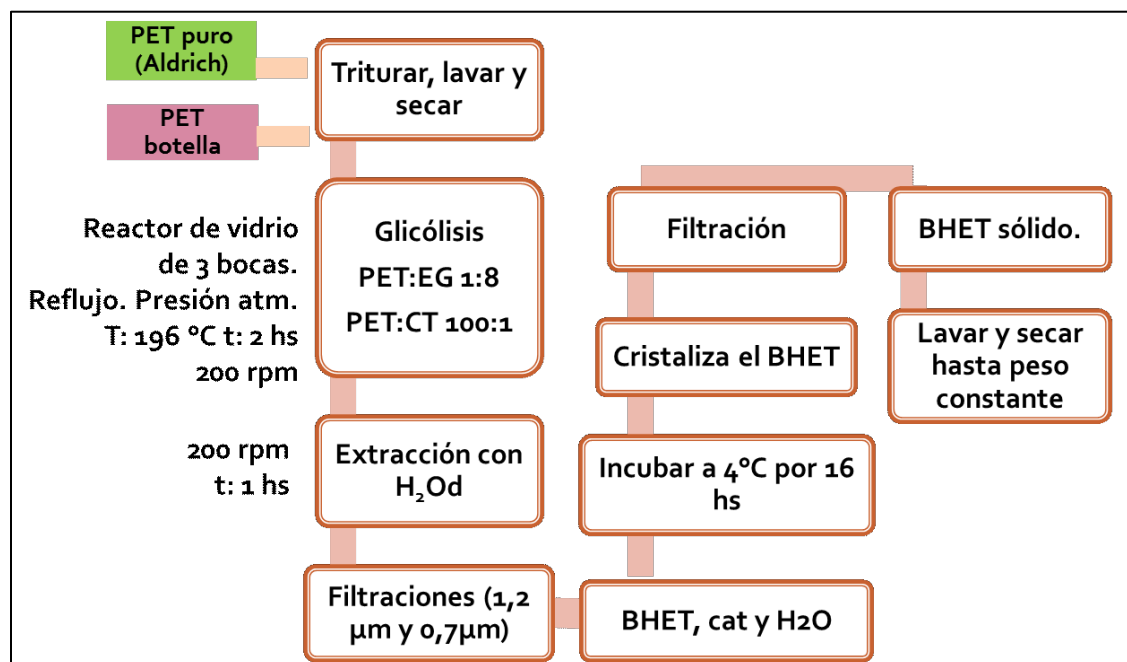


Figura 3. Esquema de la reacción de glicólisis

4.3.2 Preparación de los sólidos recuperados

Esta sección se encuentra enmarcada en la tesis doctoral de Lic. María Victoria Gallegos “Estudio del uso de óxidos de metales de transición obtenidos a partir del reciclado de pilas como fases activas y soportes en la remoción de compuestos orgánicos volátiles y otras aplicaciones” y en tesis doctoral de Lic. Carla Marcoccia “Reciclado de baterías ion-Li agotadas. Aplicaciones tecnológicas de los metales recuperados”. La preparación de los óxidos mixtos se encuentra enmarcada en el trabajo final del alumno Guillermo López.

- Obtención de ZnO

Las pilas alcalinas fueron separadas en cátodo y ánodo. El ánodo fue lavado, secado a 120°C y calcinado a 700°C durante 2 h (ZnOp). Por otro lado, el ánodo de zinc se trató con ácido sulfúrico biogenerado [3], en una relación sólido/líquido 0.04 g mL⁻¹; durante 120 min. Se obtuvo una solución 0.4 M de Zn²⁺ y un sólido remanente que no reaccionó, compuesto

por impurezas de carbón en el ánodo de zinc. A partir de la solución de Zn^{2+} se sintetizaron diferentes sólidos usando la técnica de precipitación con diferentes agentes precipitantes (Figura 4).

-Precipitación con ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Para la obtención del sólido llamado O-ZnO se colocaron en un erlenmeyer 100 mL de solución lixiviada obtenida en el paso anterior. Se agregó luego $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anedra RA) sólido en cantidades estequiométricas (0.04 moles). El producto sólido fue filtrado, lavado y secado en estufa a 100 °C hasta peso constante. Posteriormente se calcinó durante 2 h a 500 °C.

-Precipitación con Na_2CO_3

Para la obtención del sólido llamado C-ZnO se colocaron en un erlenmeyer 100 mL de solución lixiviada. Se agregó $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Anal Quim) en cantidades estequiométricas (0.04 moles). El sólido obtenido fue filtrado, lavado y posteriormente secado en estufa a 100 °C hasta peso constante. Finalmente se calcinó durante 2 h a 500 °C. Los sólidos ZnOp, C-ZnO y O-ZnO fueron comparados con un óxido de zinc comercial (99,99%, Alfa Aesar, Johnson Matthey Co), al cual se denominó ZnOc.

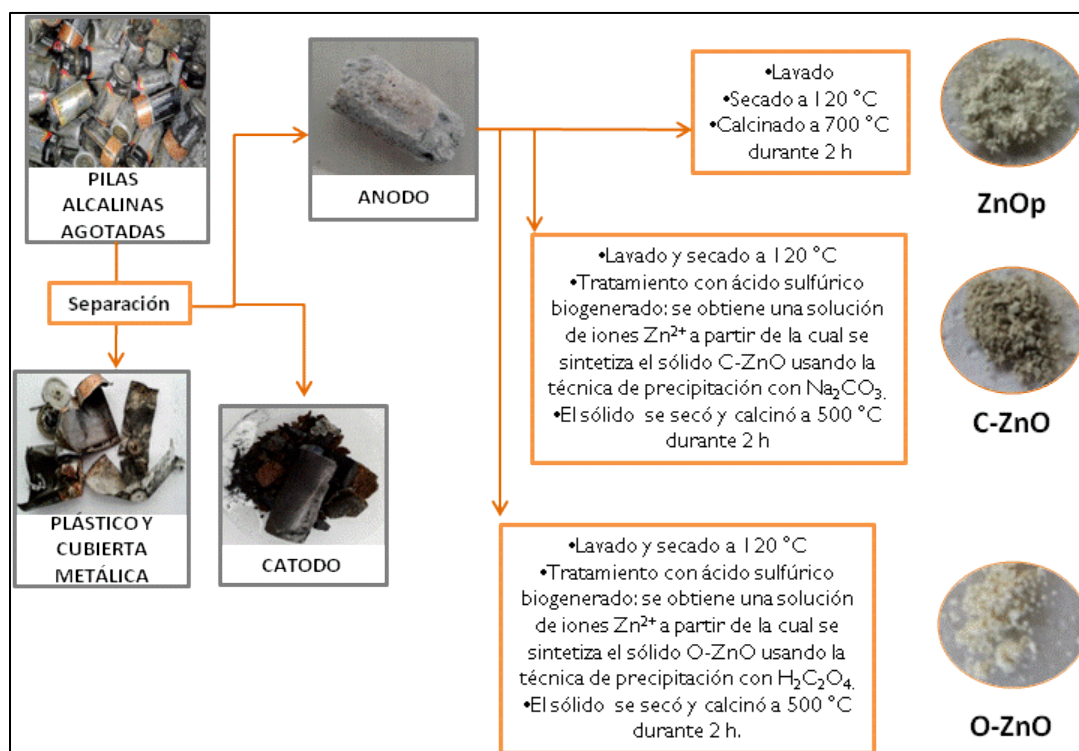


Figura 4. Diagrama de la recuperación de los metales a partir de las pilas alcalinas agotadas

- Obtención de Co

Se utilizó una batería de notebook ion-Litio agotada compuesta por 6 celdas cilíndricas. Antes de abrir las celdas, las mismas fueron descargadas completamente. A continuación, se abrió cada una de las celdas realizando un corte con una sierra y retirando la cubierta metálica con pinzas. Posteriormente se separó el material del interior conformado por láminas de plástico (separadores), láminas de cobre, grafito (material anódico), y láminas de aluminio con material catódico adherido. El material catódico fue separado del aluminio de forma manual y fue secado en estufa durante 24 h. Para el lixiviado de los metales del material catódico se utilizó H_2SO_4 de pH = 0,7 generado a partir de un proceso biohidrometalúrgico [4], y H_2O_2 (100 vol.) como agente reductor. Se utilizó una relación sólido/líquido de 30g/L y H_2O_2 al 5%v/v, manteniendo agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 2 h. Luego de la lixiviación, se filtró en vacío y la solución se llevó a pH=5, por agregado de solución concentrada de NaOH. Posteriormente se adicionó un exceso de $H_2C_2O_4$, en agitación durante 1 h con el objetivo de precipitar oxalato de cobalto (denominado OxCo). El sólido rosa obtenido fue filtrado, lavado con agua

destilada, secado y luego calcinado a 500 °C, durante 2 h en atmósfera de aire obteniendo así un sólido negro (denominado Co_3O_4). Los sólidos OxCo y Co_3O_4 fueron comparados con un oxalato de cobalto comercial (Aldrich, denominado OxCoc) y un óxido de cobalto comercial (Aldrich, denominado $\text{Co}_3\text{O}_4\text{c}$).

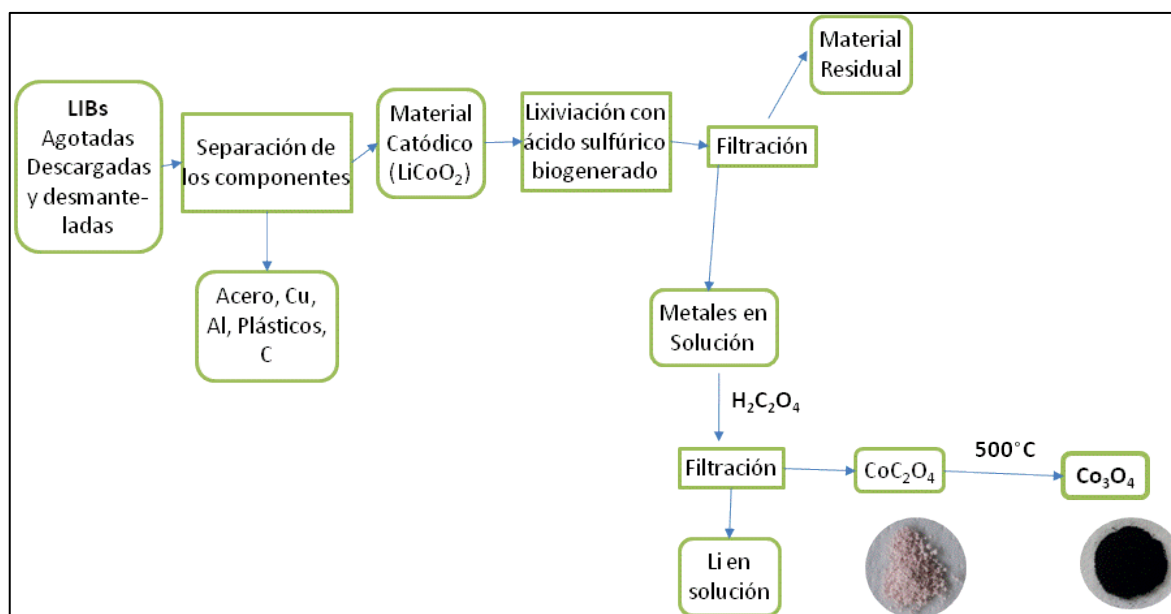


Figura 5. Diagrama de la recuperación de los metales a partir LIBs

- Síntesis de óxidos mixtos Co/ZnO

Se prepararon tres óxidos mixtos utilizando el ZnO , O-ZnO y C-ZnO con el Co_3O_4 recuperado de baterías de notebook, denominados Co/ZnO , Co/O-ZnO y Co/C-ZnO , respectivamente. La técnica de preparación utilizada fue la molienda mecánica, mediante el uso de un molino vibratorio horizontal Retsch (MM2), con cilindros y bolas de acero inoxidable (volumen 8cm^3 , diámetro de la esfera 5mm). Se molió en aire a una frecuencia de 30MHz, durante 16 h y con una carga de 2,5% p/p de Co_3O_4 como dopante.

Las muestras fueron caracterizadas usando las técnicas fisicoquímicas Superficie Específica BET (S_{BET}) y Difracción de Rayos X (DRX). Las especificaciones de los métodos se abordarán en la sección *Caracterizaciones*.




En la Tabla 5 se muestra un resumen de los sólidos evaluados como catalizadores.

SÓLIDOS	NOMENCLATURA
Comerciales	ZnOc
	OxCoc
	Co ₃ O ₄ C
Pilas alcalinas	ZnOp
	C-ZnO
	C-ZnO
LIBs	OxCo
	Co ₃ O ₄
Óxidos Mixtos	Co/ZnOc
	Co/O-ZnO
	Co/C-ZnO

Tabla 5. Sólidos estudiados

SECCION 4.4. Técnicas de caracterización: arreglo experimental

A continuación, se detallan los arreglos experimentales de las técnicas de caracterización utilizadas a lo largo de este trabajo de Tesis. Las fundamentaciones de las técnicas se presentan en Apéndices y se dividen en apartados en función del tipo de muestra analizada:

-  *sólidos recuperados y catalizadores,*
-  *plásticos,*
-  *productos obtenidos del reactor de pirólisis.*

- SÓLIDOS RECUPERADOS Y CATALIZADORES

4.4.1.1 Determinación de Superficie Específica

Las superficies específicas fueron determinadas a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K por el método BET. Las medidas se llevaron a cabo en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 D. Los gases empleados fueron N₂ y He.

4.4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se realizó en un equipo Philips PW 1390, utilizando radiación CuK α ($\lambda = 1.540589 \text{ \AA}$) con filtro de níquel. Se realizó un barrido de difracción en el intervalo de ángulos 2θ entre 5° y 70° con incrementos de 2° min⁻¹.

Las fases cristalinas fueron identificadas con referencia a los datos estándares de difracción de polvos JCPDS – ICDD empleando un software específico provisto con el difractómetro.

4.4.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis se realizaron en un espectrómetro infrarrojo Vertex 70. La radiación IR procedente de la fuente se enfoca hacia el interferómetro, luego incide sobre la muestra y

se dirige finalmente hacia el detector. La fuente es una barra de carburo de silicio que se calienta eléctricamente, la desventaja de este sistema es la variación de la intensidad de la radiación con la longitud de onda y la respuesta térmica del material. El interferómetro de Michelson consiste en dos espejos planos, uno de ellos fijo y el otro móvil y un separador de haces. El haz de radiación IR se divide en dos al pasar por el separador uno se refleja en el espejo fijo y el otro en el espejo móvil y recorre así una distancia extra, una vez reflejados se superponen e inciden sobre la muestra. La intensidad del haz transmitido fluctúa según la interferencia sea constructiva o destructiva y la curva resultante de intensidades en función del tiempo (distancia extra/ velocidad del espejo) es el interferograma. El detector utilizado para las medidas de transmisión es un DLaTGS (*deuterated Lalanine doped triglycene sulphate*) el cual es un material piroeléctrico, mantiene una fuerte polarización dependiente de la temperatura después de eliminar el campo eléctrico aplicado. Se coloca el cristal piroeléctrico entre dos electrodos, uno transparente a la radiación IR y al cambiar la temperatura por irradiación se genera una corriente eléctrica medible. Las muestras de los productos de glicólisis se prepararon diluyendo el sólido en bromuro de potasio (transparente a la radiación infrarroja). Se tomaron espectros en el rango de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} , por acumulación de 200 scans.

4.4.1.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El equipo utilizado es un Microscopio Philips SEM 505. Las muestras en polvo antes de ser utilizadas se las cubre con una capa muy delgada de un material conductor, en nuestro caso de oro. Esto se realiza para evitar una distorsión de la imagen, debido a que cuando un haz de electrones incide sobre un material aislante, se produce una acumulación de electrones en la superficie de la muestra generando una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos. Se realizó también un análisis mediante la microsonda de electrones (EDAX).

4.4.1.5 Desorción de piridina a temperatura programada

Las muestras se pretrataron a 400 °C durante 1 h bajo flujo de N₂. Después de enfriar a temperatura ambiente, se adsorbió piridina desde un saturador a 80 °C usando una corriente de N₂ como gas portador. Con el fin de eliminar la piridina adsorbida físicamente, se aumentó la temperatura a 150 °C y luego se mantuvo en este valor durante 1 h con flujo de N₂. Los perfiles de TPD se registraron a una velocidad de calentamiento de 12 °Cmin⁻¹ de 150 a 800 °C. La piridina desorbida se convirtió en metano (a 400 °C sobre un catalizador de Ni) que se cuantificó en un detector de ionización de llama (FID). El factor de respuesta del detector FID se determinó previamente mediante pulsos de una mezcla estándar certificada (5% de CO₂ en N₂) alimentada con la ayuda de un loop de muestreo. Un volumen conocido de la mezcla de CO₂-N₂ se sometió a metanización sobre el catalizador de Ni, y el metano producido se midió en el detector FID.

- PLÁSTICOS

4.4.2.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

Para el análisis por TGA el equipo utilizado fue un TG-50 (Shimatzu) y las condiciones experimentales fueron las siguientes: velocidad de barrido 10 °C/min, atmósfera N₂ con un flujo de 15 ml/min, crisol de platino y temperatura final de 500 °C.

Para el análisis por DSC el equipo utilizado fue un DSC-50 (Shimatzu) y las condiciones experimentales fueron las siguientes: velocidad de barrido 10 °C/min, atmósfera N₂ con un flujo de 15 ml/min, crisol de aluminio con tapa de aluminio y temperatura final de 300 °C.

En ambos análisis la temperatura inicial de análisis fue la ambiente.

4.4.2.2 Análisis TGA acoplado a un espectrómetro FTIR

Fue realizado en un equipo TGA (TA Instruments Q50) acoplado a un espectrómetro FTIR (ThermoScientific modelo Nicolet iS10) a través de una línea de transferencia a 300 °C. La rampa de temperatura utilizada fue de 20 °C min⁻¹ trabajándose en una corriente de N₂ de 100 mL min⁻¹. Para evaluar el efecto de catalizadores en la degradación de plásticos se

mantuvo la relación polímero/catalizador que se utilizó fue de 2:1 siendo la masa total (polímero + catalizador) de aproximadamente 15mg.

4.4.2.3 Determinación del Peso Molecular promedio Viscosimétrico (M_η) mediante viscosimetría capilar

La evaluación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de las muestras de PET fue determinada siguiendo la norma ISO 1628/5. Para ello se disolvieron las muestra a una concentración (C) de 5×10^{-3} gr/ml empleando como solvente fenol:o-diclorobenceno (50:50). Las muestras se agitaron durante 4 h a una temperatura entre 80-100°C hasta total disolución y luego se dejaron agitando a temperatura ambiente otras 20 h. La medida viscosimétrica se realizó empleando un viscosímetro tipo Ostwald a 25 °C. A partir de esta medida se determinó la viscosidad específica (η_{sp}) y la $[\eta]$, a partir de las siguientes expresiones:

$$\eta_{sp} = \frac{(t-t_0)}{t_0} \quad (1)$$

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right) * 7.494 \cdot 10^{-3} = 0.107 \quad (2)$$

Esta última, es la ecuación de Billmeyer, previamente determinada para las condiciones experimentales antes indicadas. La vinculación entre la $[\eta]$ (ml/g) y el peso molecular promedio viscosimétrico queda determinada por la correspondiente ecuación de Mark–Houwink:

$$[\eta] = 4.69 * 10^{-2} M_\eta^{0.68} \quad (3)$$

4.4.2.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El equipo que se utilizó fue Bruker Avance III 600 MHz, con criosonda. Los espectros se corrieron en tubos de RMN en un insert de 5 mm, a una frecuencia de 600 MHz para ^1H (DMSO-d6) y de 150 MHz para ^{13}C (DMSO-d6).

- FRACCIONES RECOLECTADAS DEL EQUIPO DE PIRÓLISIS

4.4.3.1 Análisis de los productos líquidos mediante cromatografía gaseosa

El equipo que se utilizó para realizar esta técnica fue un cromatógrafo gaseoso HP5890 con inyector automático y detector FID.

Inyector:

- Temperatura: 280°C
- Relación split: 1:10

Columna:

- Modelo: Trace TR
- Largo columna: 30 mts
- Diámetro interno: 0.25 mm
- Fase estacionaria: 5ms
- Espesor de fase estacionaria: 0.25µm
- Gas carrier (H₂): 1.0 mL/min

Horno:

- Programa de temperatura: 100°C 3min ; 7°C/min hasta 260°C 5 min

El programa en el horno fue optimizado de modo de lograr una performance que priorice:

- Compuestos en el rango C1-C3: separación por número de átomos de carbono.
- Compuestos en el rango C4-C6: separación por número de átomos de carbono e identificación por tipo de compuesto: olefinas, parafinas, naftenos, aromáticos.
- Compuestos en el rango de la gasolina (C6-C12): identificación de la mayor cantidad de compuestos individuales posibles.

La identificación realizada involucró la utilización de patrones cromatográficos certificados (AccuStandard) y el análisis de muestras por cromatografía de gases con detector FID acoplada a espectrómetro de masas. El mix de hidrocarburos utilizado como

patrón abarca hidrocarburos lineales entre C_{10} - C_{30} y se armó mediante estándares individuales comprados a AccuStandard.

Para el análisis de las muestras líquidas obtenidas de las experiencias en el reactor de pirolisis se realizó una dilución 1/10 en pentano.

4.4.3.2 Análisis de material particulado

El filtro se pesó antes y luego de la experiencia para determinar la masa de MP recogido, expresando los resultados como masa de material particulado por gramo de PS ($\mu\text{g/g}$). Posteriormente los filtros son tratados para extraer en una primera etapa los HAPs, mediante el agregado de hexano (5 mL) y extracción asistido por ultrasonido, siendo el extracto resultante evaporado y resuspendido en 1 mL de Acetonitrilo para posterior análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (UPLC) con detección UV y fluorescencia. Finalmente, el filtro es digerido en medio ácido (HNO_3), en un digestor de microondas para la extracción de metales, con posterior análisis mediante espectrometría de absorción atómica con horno de grafito.

En la Figura 6 se muestra una representación esquemática del proceso empleado.

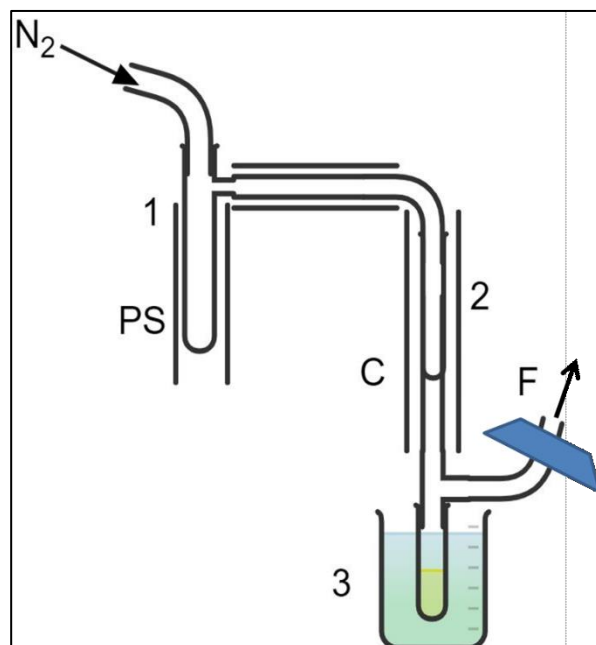


Figura 6. Diagrama esquemático del sistema de reactores de pirólisis-catálisis en dos etapas. (1) Reactor de pirólisis, (2) Reactor catalítico, (3) Condensador de hielo-sal, PS: muestra de poliestireno, C: catalizador, F: filtro

BIBLIOGRAFÍA


- [1] I. Duque-Ingunza, R. López-Fonseca, B. de Rivas, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Process optimization for catalytic glycolysis of post-consumer PET wastes," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 1, pp. 97–103, 2014, doi: 10.1002/jctb.4101.
- [2] O. De, M. R. Capeletti, U. A. Sedran, and F. J. Passamonti, "Optimización de parámetros de reacción en la glicólisis del PET."
- [3] L. Falco, M. J. Quina, L. M. Gando-Ferreira, H. Thomas, and G. Curutchet, "Solvent Extraction Studies for Separation of Zn(II) and Mn(II) from Spent Batteries Leach Solutions," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 398–409, 2014, doi: 10.1080/01496395.2013.850510.
- [4] L. Falco, M. J. Quina, L. M. Gando-Ferreira, H. Thomas, and G. Curutchet, "Solvent Extraction Studies for Separation of Zn(II) and Mn(II) from Spent Batteries Leach Solutions," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 398–409, Feb. 2014, doi: 10.1080/01496395.2013.850510.


CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSION


Este capítulo se organiza en dos subcapítulos:

 5.1 *Reciclado terciario: pirólisis*

 5.2 *Reciclado terciario: glicólisis*

5.1 RECICLADO TERCIARIO: PIRÓLISIS

Este apartado se organiza en tres secciones:

 5.1.1 Caracterización de los plásticos y catalizadores,

 5.1.2 Análisis termogravimétrico y FTIR del proceso de pirólisis y

 5.1.2 Estudio del proceso pirolítico en un reactor de dos etapas.

SECCIÓN 5.1.1: Caracterización de los plásticos y catalizadores

5.1.1.1 Caracterización de los plásticos por SEM-EDS

-Caracterización de HDPE

La muestra comercial (Aldrich) (Figura 1.A1) presenta una superficie lisa y mediante el análisis EDS se detecta sólo C. En la muestra HDPEb (envase blanco de champú) se observa que la superficie es ondulada, y se detecta N, C y Ti; la presencia de este último puede estar asociada al uso de óxidos de Ti como colorante de envases (Figura 1.A2) [1].

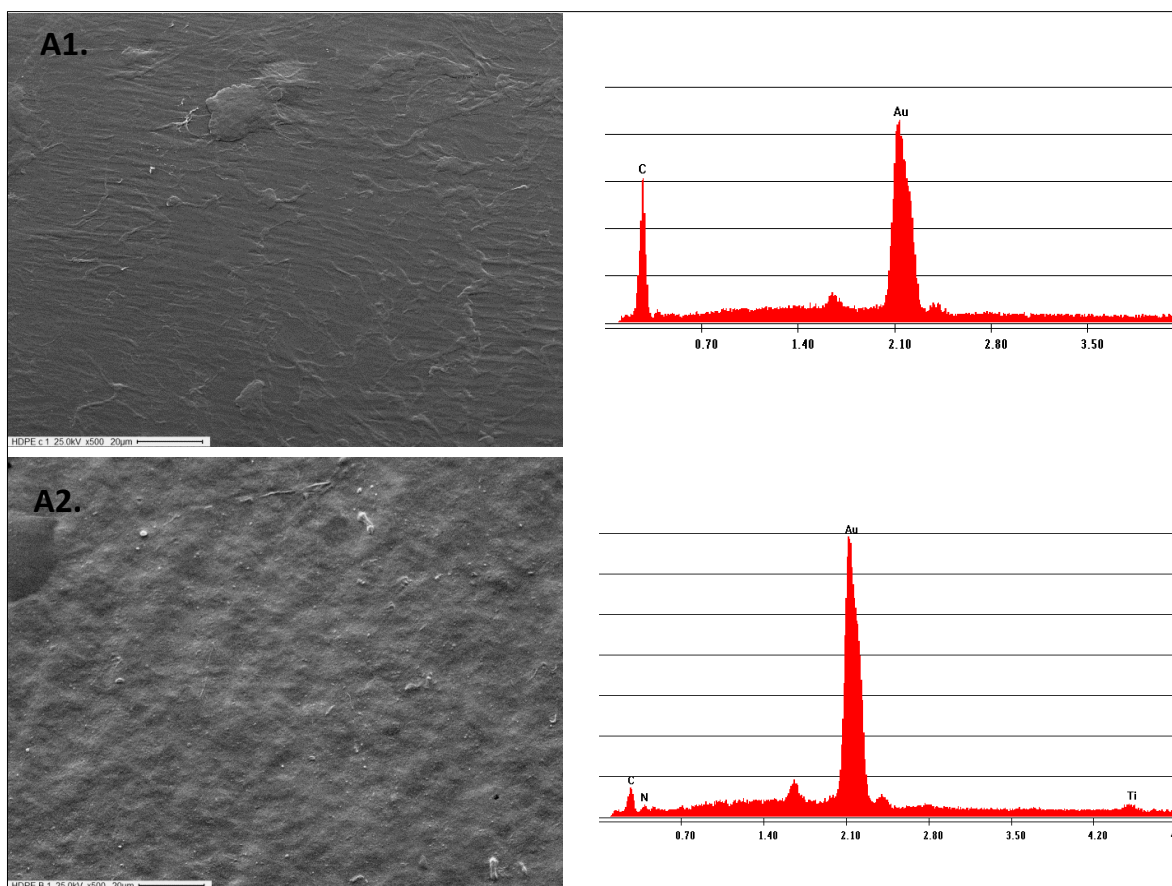


Figura 1. Análisis morfológico y elemental por SEM-EDS. A la izquierda se muestran las micrografías electrónicas (A1. : HDPEc; A2. : HDPEb) y a la derecha sus respectivos espectros

-Caracterización de LDPE

La muestra comercial (Figura 1. B1) presenta una superficie rugosa y no se detectan metales. En cambio, en las bolsas azules y transparentes (Figura 1. B2 y B3) se observa que la superficie es más homogénea presentando algunas aglomeraciones (B2) y estrías (B3). Además de Carbono en las tres muestras, se detecta Si sólo en la muestra LDPEt (B3).

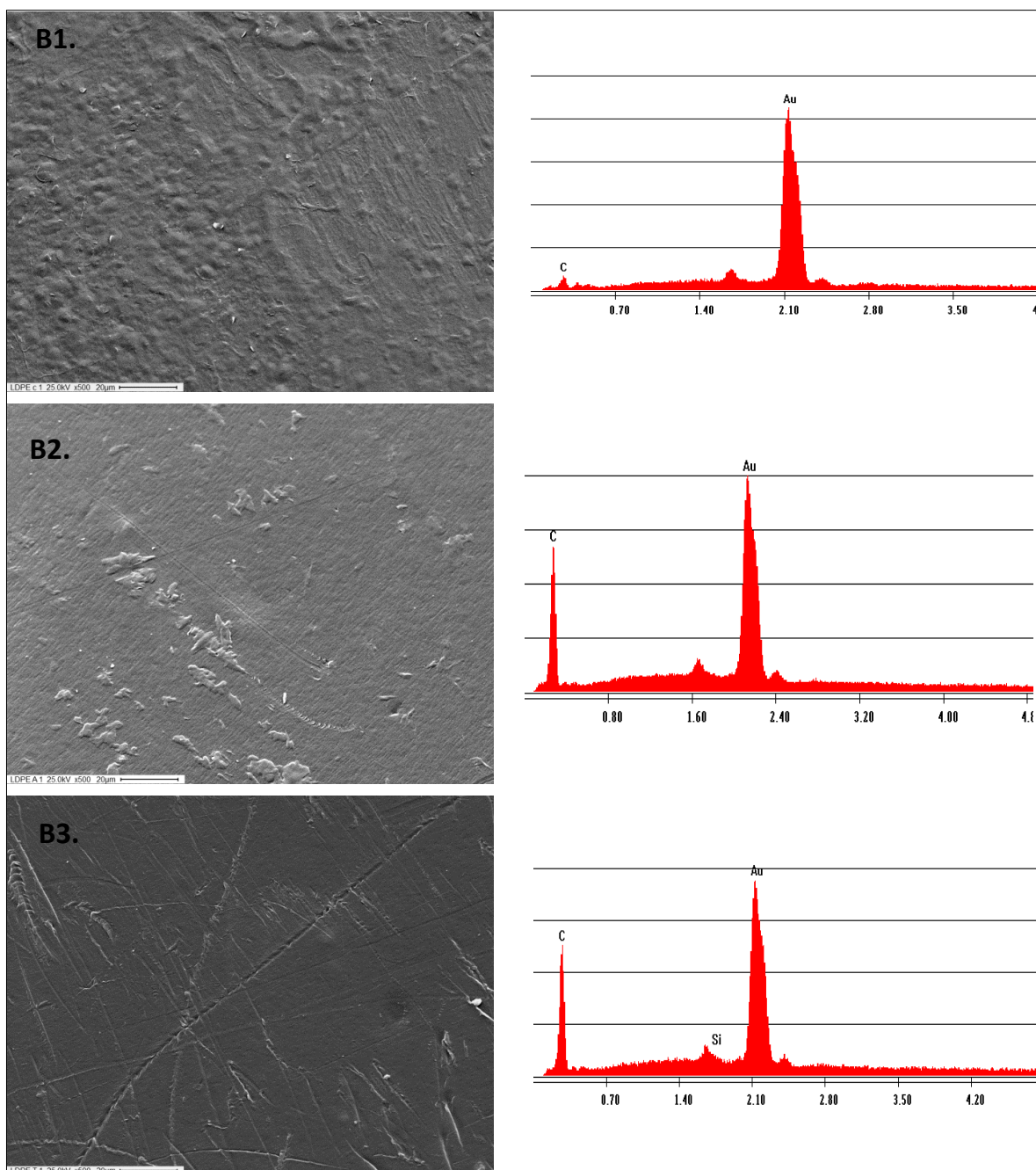


Figura 2. Análisis morfológico y elemental por SEM-EDS. A la izquierda se muestran las micrografías electrónicas (B1. : LDPEc; B2.: LDPEa, B3.: LDPEt) y a la derecha sus respectivos espectros

-Caracterización de PS

La muestra comercial de PS cristal (Figura 3. C1) muestra una superficie rugosa y no se observan metales en su superficie. En cambio, al analizar un corte transversal de una muestra de poliestireno expandido de bandeja de alimentos (Figura 3. C2) se pueden

apreciar la morfología típica en este tipo de polímero, observándose espacios internos con encapsulación de aire; el método de síntesis que se emplea para lograr un EPS ligero y flexible le confiere dicha morfología [2].

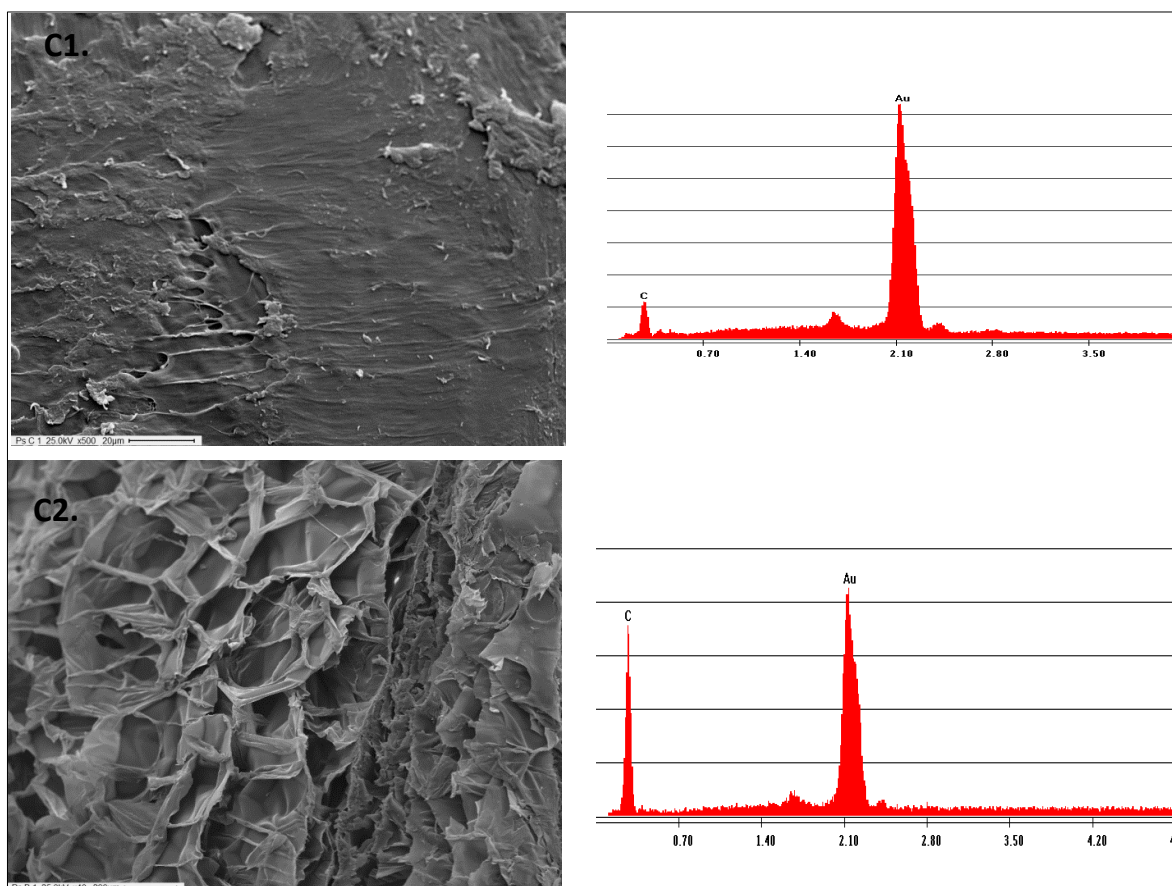


Figura 3. Análisis morfológico y elemental por SEM-EDS. A la izquierda se muestran las micrografías electrónicas (C: PSc; C2.:PSb) y a la derecha sus respectivos espectros.

5.1.1.2 Análisis térmico de los plásticos mediante DSC

Para todos los tipos de plásticos se puede diferenciar 2 zonas endotérmicas, donde se destacan las presencias de 2 picos siendo que:

- El primer pico endotérmico ubicado a temperaturas entre 100 °C y 130 °C corresponde a la temperatura de fusión (T_f) y debido a que sucede un cambio de estado no se observa pérdida de peso en el termograma TGA.
- Una segunda zona endotérmica ubicada a temperaturas mayores de 300 °C se lo asocia al proceso de degradación. Esta etapa se ve reflejada en los termogramas de TGA con una

significativa pérdida de peso debido a la evaporación de productos más livianos como por ejemplo etileno (C2), propeno (C3), buteno y butadieno (C4) [3][4][5].

- Caracterización de HDPE

En general, una muestra típica de HDPE muestra una primer zona endotérmica como la que se muestra en la Figura 4 y la temperatura de fusión coincide con el valor reportado en bibliografía [7]. El pico de fusión es muy estrecho y luego del evento de fusión alrededor de 210 °C, se observa el inicio del proceso de degradación [8].

Se puede concluir a partir de los perfiles obtenidos que ambos plásticos tienen comportamientos térmicos similares.

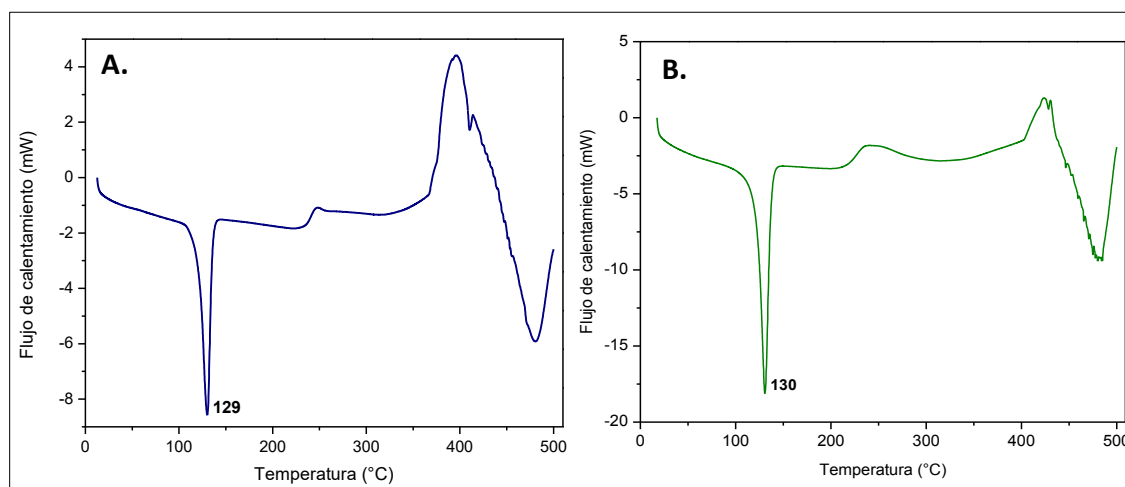


Figura 4. Perfil DSC del polímero HDPE. (A) HDPEc; (B)HDPEb

-Caracterización de LDPE

El análisis de las muestras de polietileno de baja densidad señala que tienen distintos comportamientos térmicos (Figura 5) y principalmente en la zona de fusión se observa que las formas de los picos endotérmicos difieren por la presencia de un pico menor a 105 °C en la muestra LDPEt y a 103 °C en LDPEa. En todos los perfiles el pico principal de fusión es en promedio a los 121 °C coincidiendo con los valores reportados en bibliografía [10].

Analizando el proceso de fusión resulta que es más estrecho en LDPEc en comparación con las otras muestras; de acuerdo con Mandelkern [11] el ancho del pico del evento de fusión de las muestras LDPEt y LDPEa refleja la falta de uniformidad en la longitud de la cadena, cristalinidad (distintos grupos de cristales y diferentes formas cristalinas) y un alto grado de polidispersidad. En este sentido Fatou y col. han mostrado que a menor peso molecular menor T_f [12], lo que lleva a estimar que la bolsa se encuentra formada por polietileno de diferentes cadenas poliméricas, razón por la cual existan dos eventos en la zona de fusión asociados a la longitud de la cadena y su cristalinidad. El PE de baja densidad sintetizado utilizando catalizadores Ziegler-Natta suelen ser heterogéneo en cuanto a la longitud y estructura de su cadena. Es decir, diferentes sitios activos catalíticos sintetizan macromoléculas que difieren en longitud (peso molecular), y orden (distribución de ramificaciones de cadena corta). Estas macromoléculas difieren significativamente en su capacidad de cristalización dando lugar a la presencia de distintos eventos en un amplio intervalo de fusión.

El distinto grado de entrecruzamiento, la distribución y la longitud de las cadenas, se ve reflejado también en las diferencias encontradas en las zonas exotérmicas asociadas al proceso de gelificación ubicado aproximadamente desde los 350 °C hasta 430 °C. En el proceso reactivo de entrecruzamiento, las cadenas poliméricas (reactivos termoplásticos o líquidos) reaccionan entre sí formándose macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con numerosos enlaces covalentes entre ellas [8].

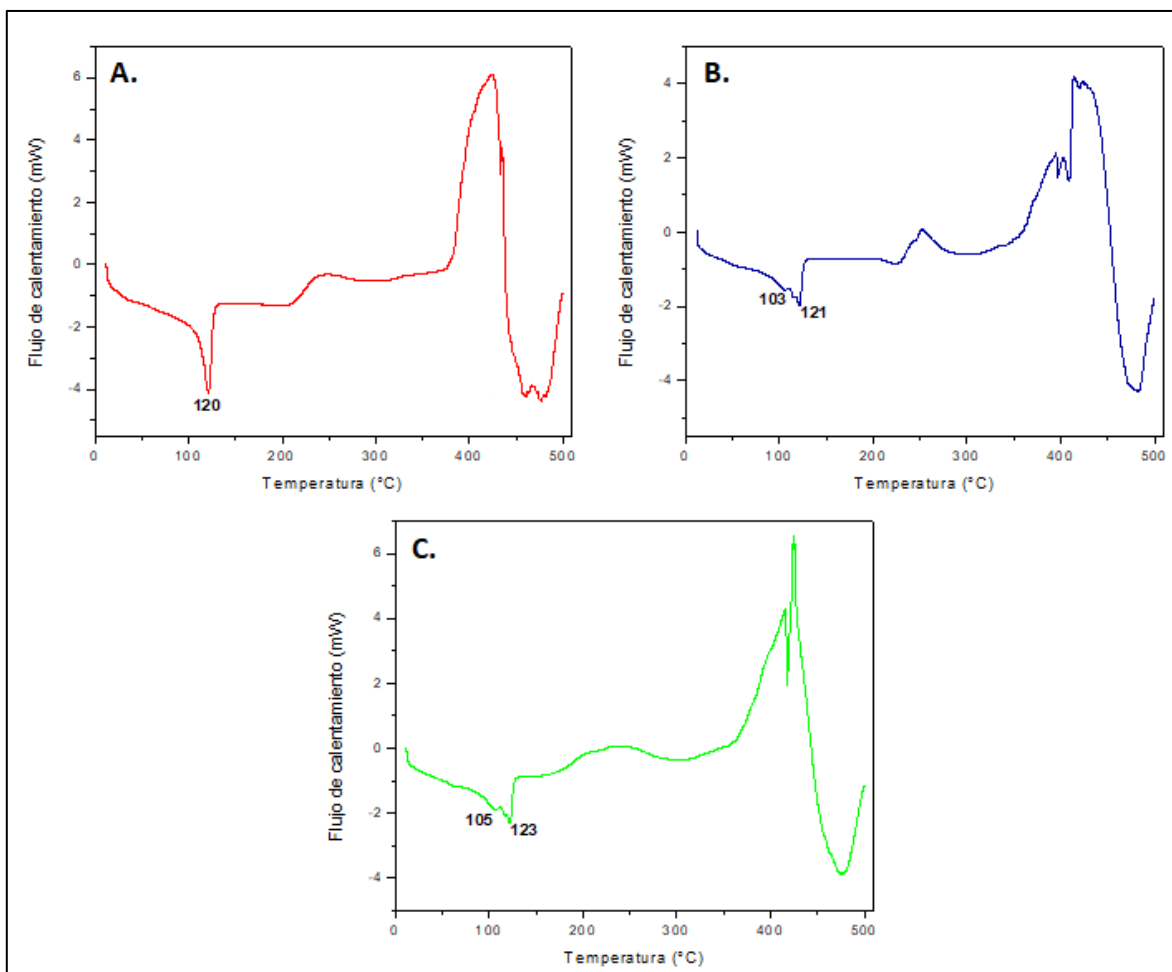


Figura 5. Perfiles DSC de los polímeros LDPE. (A): LDPEc; (B) LDPEa; (C): LDPet

Para analizar el grado de cristalinidad se utilizan los valores de temperaturas detallados en la Tabla 1, ya que la entalpía del evento de fusión (Figura 6) se relaciona con el porcentaje de cristalinidad de la muestra de la siguiente manera [9],[13]:

$$Xc(\%) = \frac{\Delta H_{exp}}{\Delta H_{teo}} \times 100$$

Donde:

Xc = Cristalinidad,

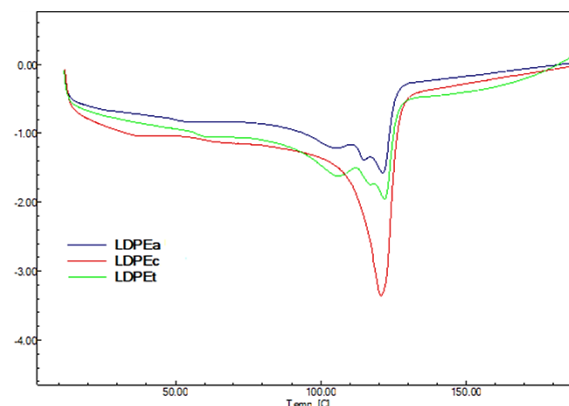
ΔH_{exp} = Entalpía de fusión de la muestra (área del pico del evento de fusión).

ΔH_{teo} = Entalpía de fusión teórica de una muestra de LDPE 100 % cristalino = 293 J/g.

Tabla 1. Análisis de cristalinidad por DSC

Muestra	T _{fusión} (°C)	ΔH_{exp}^* (J/g)	ΔH_{teo}^* (J/g)	X _c (%)
LDPEc	120	66	293	23
LDPEt	123	11	293	4
LDPEa	121	18	293	6

*Se expresan los valores del módulo del calor de fusión para independizarnos del signo (-) debido al sentido del sistema de coordenadas del gráfico.

Figura 6. En perfiles DSC se muestran las zonas de fusión, y el área del pico corresponde a la entalpía de fusión.

El grado de cristalinidad afecta a las propiedades mecánicas del material porque a medida que éste aumenta también lo hace la rigidez y la resistencia. La flexibilidad requerida para fabricar bolsas de LDPE provoca que el material sea principalmente amorfo [14], y por lo tanto las estimaciones de los valores de cristalinidad obtenidos son los esperados (%X_c LDPEc en granalla > %X_c LDPE proveniente de bolsas).

En cuanto a la zona de despolimerización se observa que los procesos inician a distintas temperaturas: LDPEc a 374 °C, LDPEt a 356 °C y LDPEa 342 °C, señalando el distinto comportamiento de los materiales en esta etapa.

- Caracterización de PS

Momanyi y Herzog [15] señalan que el análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g) en el poliestireno permite determinar las características y/o modificaciones estructurales a la que fue sometido el PS. En los perfiles de DSC de las figura 7 A y B se pudo determinar que el valor de T_g para el PSc tipo cristal es de 103 °C y en la muestra PSb el pico ubicado aproximadamente en 128 °C se debe a la pérdida del gas contenido en el interior de la estructura del material de acuerdo con Samper y col. [16], o a la presencia de impurezas en la muestra que son liberadas estas zonas. El aumento de la T_g sobre los 100 °C \pm 2 °C que es el valor más conocido de T_g del poliestireno, puede ser consecuencia del agente expansor u otros aditivos [17].

En cuanto a la zona endotérmica de despolimerización se observa que los procesos inician a distintas temperaturas: PSc 300 °C y PSb 310 °C.

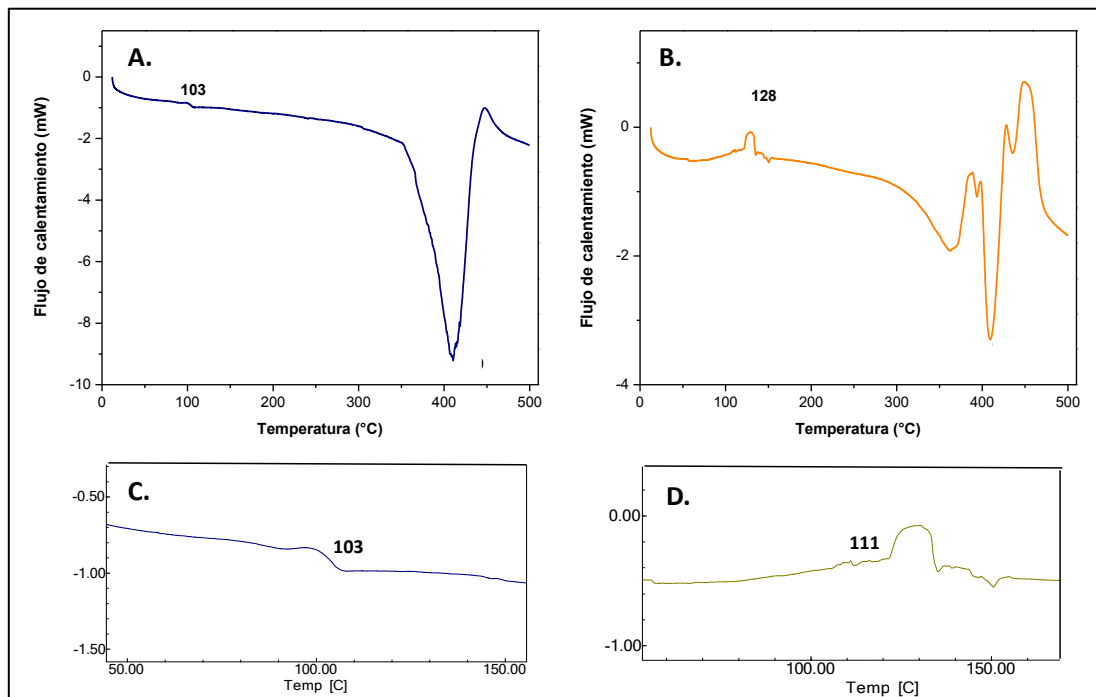


Figura 7. Perfiles DSC de los polímeros PS. (A): PSc; (B) PSb; (C) Tg de PSc; (D) Tg de PSb

5.1.1.3 Caracterización de los catalizadores

5.1.1.3.1 Caracterización de los catalizadores por SEM-EDS

En la Figura 8 se muestran las micrografías electrónicas y sus respectivos espectros EDS. En la Figura 10-A se observa la imagen corresponde a γ - Al_2O_3 y su EDS. El análisis es coincidente con sus elementos (C proviene de la cinta que se utiliza para montar las muestras en el portamuestra). En la Figura 8-B se muestra la zeolita ZSM-5 (CBV 5524G, CAS 1318-02-1, relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 y forma amónica) donde se puede apreciar la estructura típica de este tipo de sólidos de forma regular y cúbica; si bien la Zeolita tiene una relación $\text{Si}/\text{Al}=50$ la distribución de los cationes Si y Al no es homogénea. Finalmente, la foto Figura 8-C corresponde a una granalla comercial de $\text{Pt-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0,20% p/p y en el análisis EDS se detecta la presencia de Pt y de Si que es una impureza de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

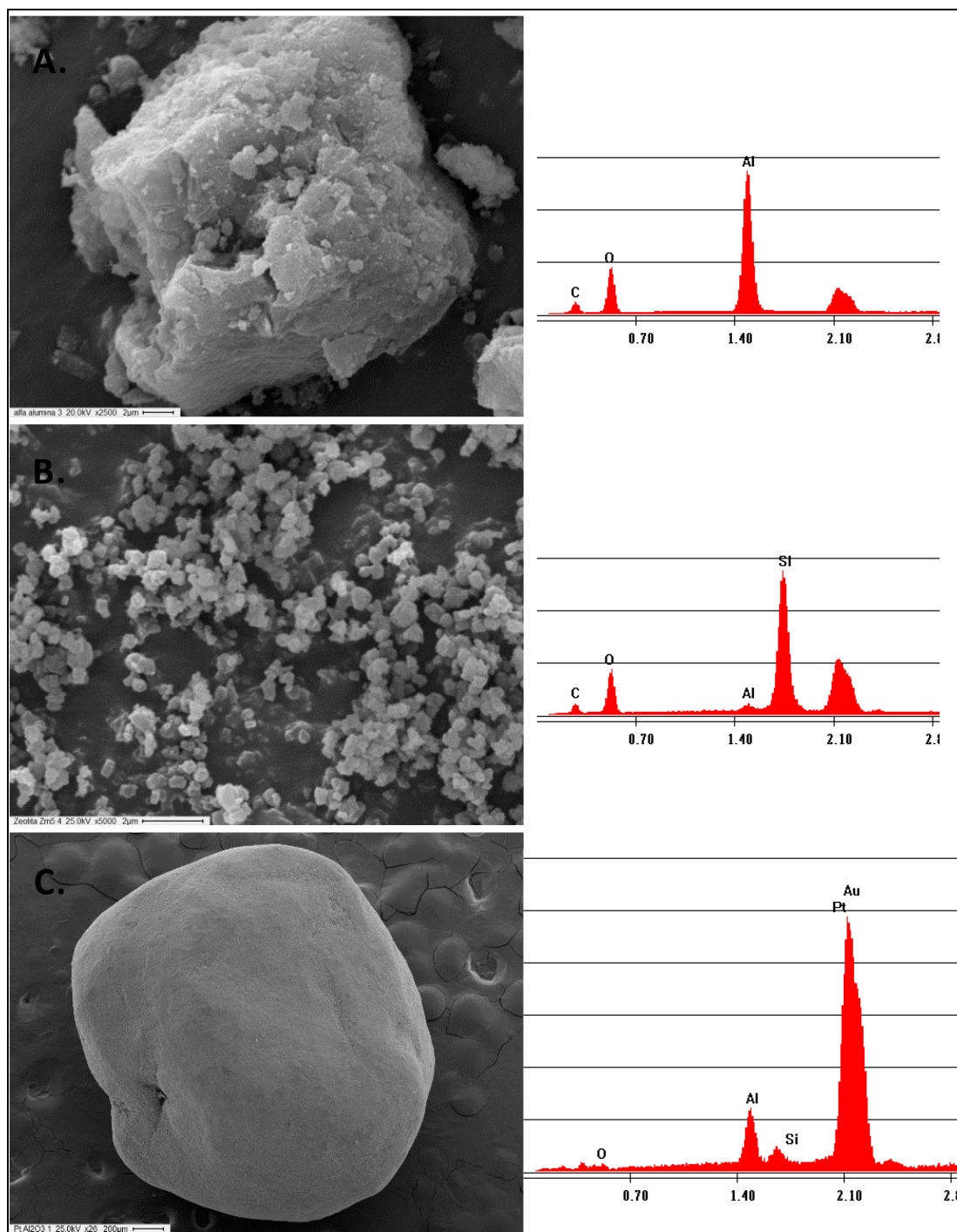


Figura 8. Análisis morfológico y elemental por SEM-EDS de los catalizadores. A: Y-Al₂O₃; B: ZMS-5; C: Pt-Y-Al₂O₃

5.1.1.3.2 Caracterización de los catalizadores por Superficie Específica BET (S_{BET}) y Desorción Térmica Programada de Piridina (TPD)

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización de los catalizadores utilizados en este trabajo. Estos resultados muestran valores para el caso de la ZSM-5 similares a los reportados por Zhou y Zhang con S_{BET} del orden de los 400 m²/g, aunque con diferentes superficie externa y volumen de poro [18], [19].

En el caso de la γ -Al₂O₃ los valores son coincidentes con los de la alúmina comercial PURALOX., y al comparar con el gráfico (ver experimental pagina 72) que relaciona los parámetros S_{BET} , volumen y tamaño de poro se puede clasificar a dicho sólido como alumina de alta densidad.

Realizando una comparación entre sólidos se puede observar que el catalizador Pt-Al₂O₃ tiene una S_{BET} diez veces inferior a la zeolita, con un volumen de poro del mismo orden y un tamaño con un orden de magnitud superior. Como se aprecia el Área de los Microporos mediante un análisis t-plot en el caso de la γ -Al₂O₃ y Pt- γ Al₂O₃ es del orden del 10% respecto a Superficie Externa.

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro Promedio de poro (nm)	Superficie externa (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)
ZSM-5*	416	0,24	2,3	312	104
γ -Al ₂ O ₃	181	0,49	10,6	166	19
Pt- γ Al ₂ O ₃ **	42	0,25	24	38	4

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores

En las figuras 9, 10 y 11 se muestran las Isotermas de sorción de cada uno de los sólidos. Las isotermas muestran curvas típicas de tipo IV con un paso de condensación distinto y bucle de histéresis, característico de estructuras mesoporosas y las formas de los bucles de histéresis están asociadas con estructuras de poros específicas. En el caso de la ZSM-5 el tipo de histéresis señala la presencia de canales indicando la existencia de microporos. Mientras que los otros dos sólidos el tipo de histéresis es H1 asociada a materiales porosos que consisten en esferas y briquetas con distribuciones relativamente estrechas del tamaño de los poros.

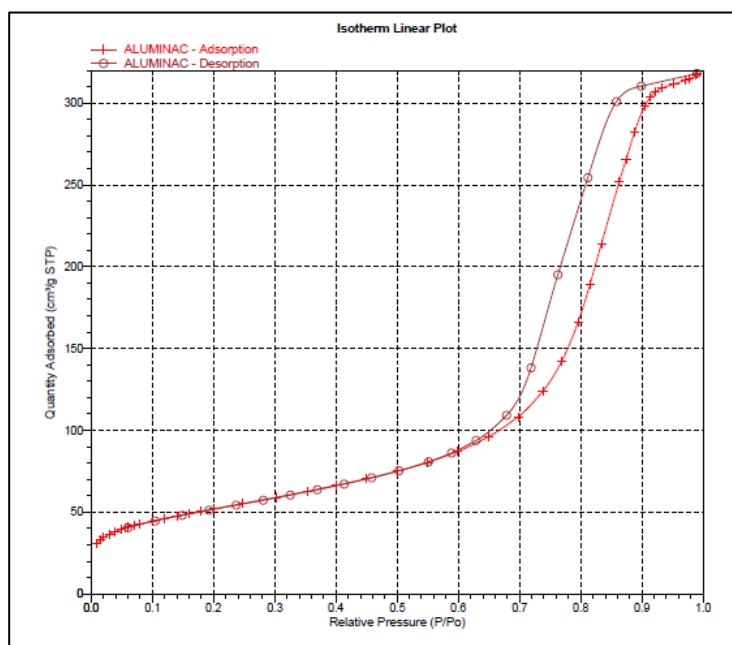


Figura 9. Isotherma de adsorción de γ -Al₂O₃

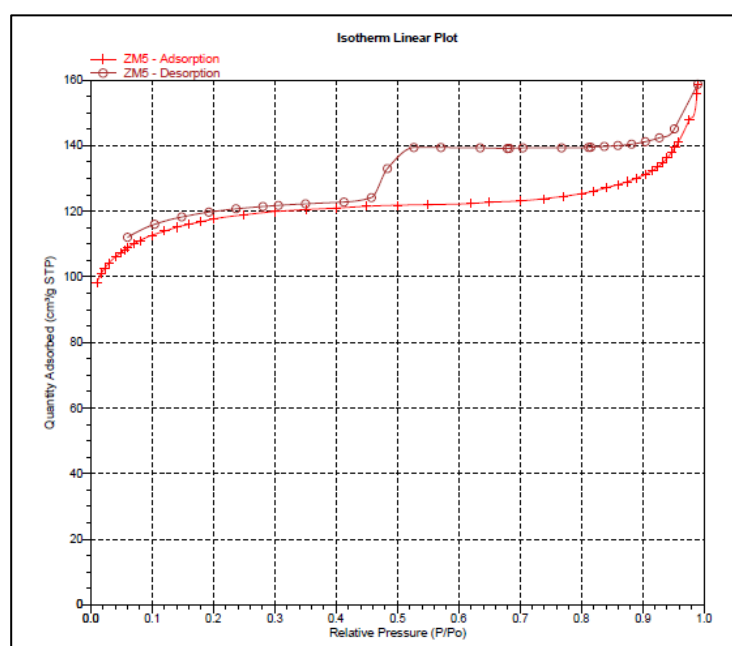


Figura 10. Isotherma de adsorción de ZSM-5

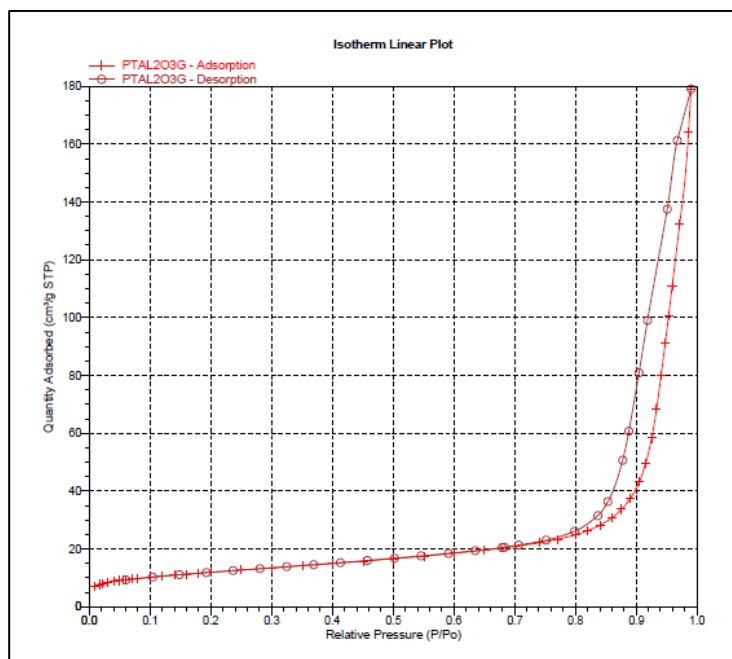


Figura 11. Isotherma de adsorción de Pt- γ Al₂O₃

Por otro lado, para determinar la acidez total superficial de los catalizadores se realizó un análisis Desorción a Temperatura Programada (TPD) con piridina como molécula sonda. La piridina puede interactuar en la superficie de tres formas: (i) el nitrógeno puede unirse H de grupos OH débilmente ácidos de la superficie, produciendo una adsorción débil (interacción que se denomina [py-H]), (ii) si la acidez de Bronsted de un grupo OH superficial es suficientemente alta, se puede extraer un protón para producir una especie de ión piridinio (pyH⁺), interacción [py-B] y (iii) el par de electrones del nitrógeno puede interactuar mediante la donación de carga a los centros catiónicos superficiales, actuando como sitios ácidos de Lewis. (interacción llamada [py-L]). Para la clasificación de los sitios ácidos se consideró que son débiles aquellos que la desorción ocurre a temperaturas inferiores a 450 °C y fuertes en los que la desorción se produce por encima de 450 °C.

En la Tabla 3 se muestran los valores de acidez y su clasificación en función de los perfiles de desorción obtenidos (Figura 12). Debido a la naturaleza de la zeolita era de esperar que tenga una mayor acidez total. Si comparamos con los otros sólidos su acidez resulta ser ocho y catorce veces mayor que la de la Al₂O₃ y del Pt-

Al_2O_3 respectivamente. Si se analiza el porcentaje de sitios ácidos fuertes en cada sólido se encuentra que las muestras ZSM-5 y $\text{Pt-YAl}_2\text{O}_3$ poseen un 71% de sitios fuertes y sólo un 12 % la $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$.

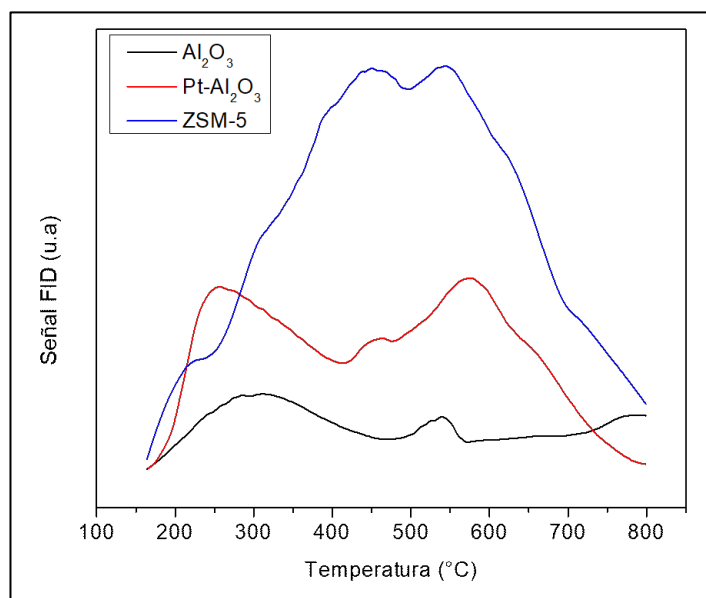


Figura 12. Perfiles de TPD de piridina de los catalizadores

Catalizador	Acidez	Sitios ácidos	Sitios ácidos
	Total ($\mu\text{mol Py/g}$)	débiles ($\mu\text{mol Py/g}$)	fuertes ($\mu\text{mol Py/g}$)
ZSM-5	479	184 (448)+	295 (545)+
$\text{Y-Al}_2\text{O}_3$	66	59 (313)+	7 (534)+
$\text{Pt-YAl}_2\text{O}_3$	34	10 (283)+	24 (657)+

Tabla 3. Análisis de la acidez por TPD · + Temperatura (°C) a la que se dan los correspondientes picos de desorción

Por otro lado, el análisis de la relación de moléculas de piridina adsorbida por m^2 (acidez específica) muestra que la cantidad de sitios ácidos fuertes de los sólidos ZSM-5 y $\text{Pt-YAl}_2\text{O}_3$ es del orden de $3.6 \times 10^{17} \text{ molec}_{\text{piridina}}/\text{m}^2_{\text{cat}}$ (3.8 y 3.5×10^{17}), mientras que en el caso de sitios débiles el sólido $\text{Pt-YAl}_2\text{O}_3$ alcanzan sólo un 40% respecto de los de la ZSM-5. Por su parte la acidez específica de la Al_2O_3 tiene valores de $1.9 \times 10^{17} \text{ molec}_{\text{piridina}}/\text{m}^2_{\text{cat}}$ y $0.3 \times 10^{17} \text{ molec}_{\text{piridina}}/\text{m}^2_{\text{cat}}$ para los sitios débiles y fuertes, respectivamente. Estos

resultados muestran que, si bien la densidad másica de sitios es muy superior en la zeolita, la densidad superficial en el catalizador con Pt respecto con los sitios fuertes es similar a la zeolita, pudiendo este fenómeno ser asociado a la interacción del Platino con la alúmina que de acuerdo con Lee y col. [20] es más importante cuando la concentración de Pt es inferior al 1% debido a una mayor dispersión del metal sobre el soporte. Esta interacción se da entre Pt y Al^{3+} pentacoordinado que según las conclusiones de Motrera y Macagna [21] produce una adsorción fuerte de piridina sobre el sólido.

SECCION 5.1.2: Análisis termogravimétrico y FTIR del proceso de pirólisis

En este apartado se presentan los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros en ausencia y presencia de catalizadores, junto con el análisis de la atmósfera de la reacción por medio de la técnica FTIR.

En la Tabla 4 se resumen los estudios realizados. La pirólisis sin catalizadores se denominó con la sigla del polímero, mientras que en el caso de cracking catalítico se utilizó la sigla del plástico seguido por las letras A, Z o PA cuando se utilizaron $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZSM-5 y Pt- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizadores, respectivamente.

Se aborda la sección en función del tipo de plástico con el siguiente esquema:

- Termogramas y los espectros FTIR de la pirólisis térmica,
- Termogramas y espectros FTIR de la pirólisis catalítica
- Discusión de resultados según el tipo de plástico pirolizado.

PLÁSTICO	CATALIZADOR	NOMENCLATURA
LDPE comercial	-X	LDPEc
LDPE transparente		LDPEt
LDPE azul		LDPEa
LDPE comercial	γ -Al ₂ O ₃	LDPEcA
LDPE transparente		LDPEtA
LDPE azul		LDPEaA
LDPE comercial	ZSM-5	LDPEcZ
LDPE transparente		LDPEtZ
LDPE azul		LDPEaZ
LDPE comercial	Pt- γ Al ₂ O ₃	LDPEcPA
LDPE transparente		LDPEtPA
LDPE azul		LDPEaPA
HDPE comercial	-X	HDPEc
HDPE basura		HDPEb
HDPE comercial	γ -Al ₂ O ₃	HDPEcA
HDPE basura		HDPEbA
HDPE comercial	ZSM-5	HDPEcZ
HDPE basura		HDPEbZ
HDPE comercial	Pt- γ Al ₂ O ₃	HDPEcPA
HDPE basura		HDPEbPA
PS comercial	-X	PSc
PS basura		PSb
PS comercial	γ -Al ₂ O ₃	PScA
PS basura		PSbA
PS comercial	ZSM-5	PScZ
PS basura		PSbZ
PS comercial	Pt- γ Al ₂ O ₃	PScPA
PS basura		PSbPA

Tabla 4. Nomenclatura de las muestras analizadas

A continuación, se muestran los espectros FTIR recolectados de la base de datos del software *Thermo Scientific™ OMNIC™ Spectra* (Figura 13), para tomarlos como referencia junto con la identificación de grupos funcionales y modo vibracionales que se muestran en la Tabla 5.

	Número de onda asignada (cm^{-1})	Grupo y origen	Modo vibracional
AROMÁTICOS	3000-3300	C-H	Estiramiento
	1680-1600	-C=C-	Estiramiento <i>skeletal ring</i>
	1500-1400	Anillo aromático	<i>Skeletal</i>
	1300-1000	C-H	Flexión dentro del plano
	910-670	C-H	Flexión fuera del plano
ALIFÁTICOS	3100-3000	=C-H	Estiramiento
	2970-2950	-CH ₃	Estiramiento asimétrico de C-H
	2900-2800	=CH ₂	Estiramiento C-H del metileno
	1700-1600	C=C	Estiramiento
	1470-1350	-CH ₃	Flexión
	1460	-CH ₂ -	<i>Scissoring</i>
	1000-900	C-H	Flexión fuera del plano, alquenos monosustituídos.
	1000-960, 940-900	R-CH=CH ₂	Estiramiento
	730~710	-(CH ₂) _n -	<i>Rocking</i> , presente cuando $n \geq 4$

Tabla 5. Resumen de las señales IR seleccionadas para el análisis de grupos funcionales [22]

El espectro de la base de datos OMNIC señala que para el polietileno de alta densidad (HDPE) como en el de baja densidad (LDPE) presentan bandas entre 2960 y 2860 cm^{-1} asignadas a vibraciones simétricas y asimétricas de grupo -CH₃ y -CH₂. Por debajo de los 2000 cm^{-1} se detectan bandas ubicadas entre 1470-1440 cm^{-1} y en la región de 730 cm^{-1} atribuidas a diferentes vibraciones -CH₃ y -CH₂. Por su parte, en el espectro de poliestireno (PS) las bandas entre 3080 y 3030 cm^{-1} son asignadas al *stretching* -CH en compuestos aromáticos, y se evidencian estiramientos del grupo -CH₂ entre 2930 y 2860 cm^{-1} . En la zona de 1650 a 1440 cm^{-1} , las bandas a mayor número de onda son debidas a enlaces -CH=CH₂ o -CH=CH- las cuales están asociadas a las vibraciones en la zona de 990 a 910 cm^{-1} . Por otro lado, las bandas detectadas próximas a la región de 1440 cm^{-1} son debidas al estiramiento asimétrico CH₂ y CH₃. Finalmente, las vibraciones en la zona ubicada entre los 770 y 690 cm^{-1} son adscriptas a flexiones fuera del plano de grupos C-H en aromáticos.

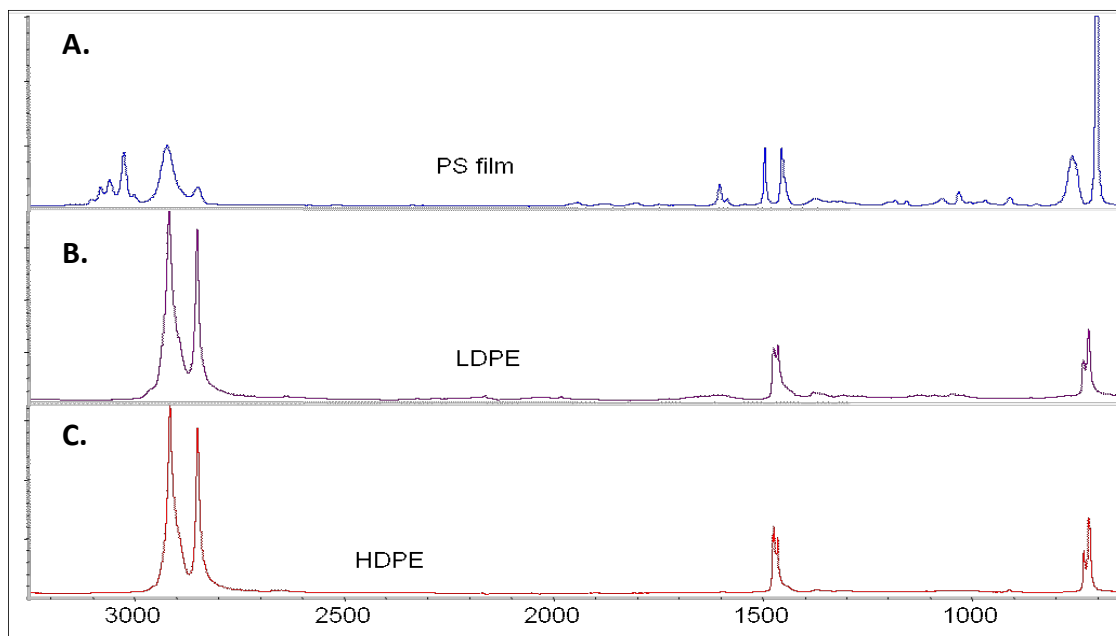


Figura 13. Espectros FTIR de referencia del software *Thermo Scientific™ OMNIC™ Spectra*. (A), PS film; (B) LDPE y (C) HDPE

En la Figura 14 se muestra la evolución de la descomposición térmica de los plásticos comerciales en función del tiempo a través de los perfiles quimiogramas representados en tres dimensiones, siendo el eje x el número de onda, el eje y la absorbancia y el eje z el tiempo. Se muestra la aparición y desaparición de grupos funcionales en el proceso de pirólisis, lo cual permite analizar los posibles mecanismos de reacción involucrados en la formación de los productos gaseosos, líquidos y sólidos.

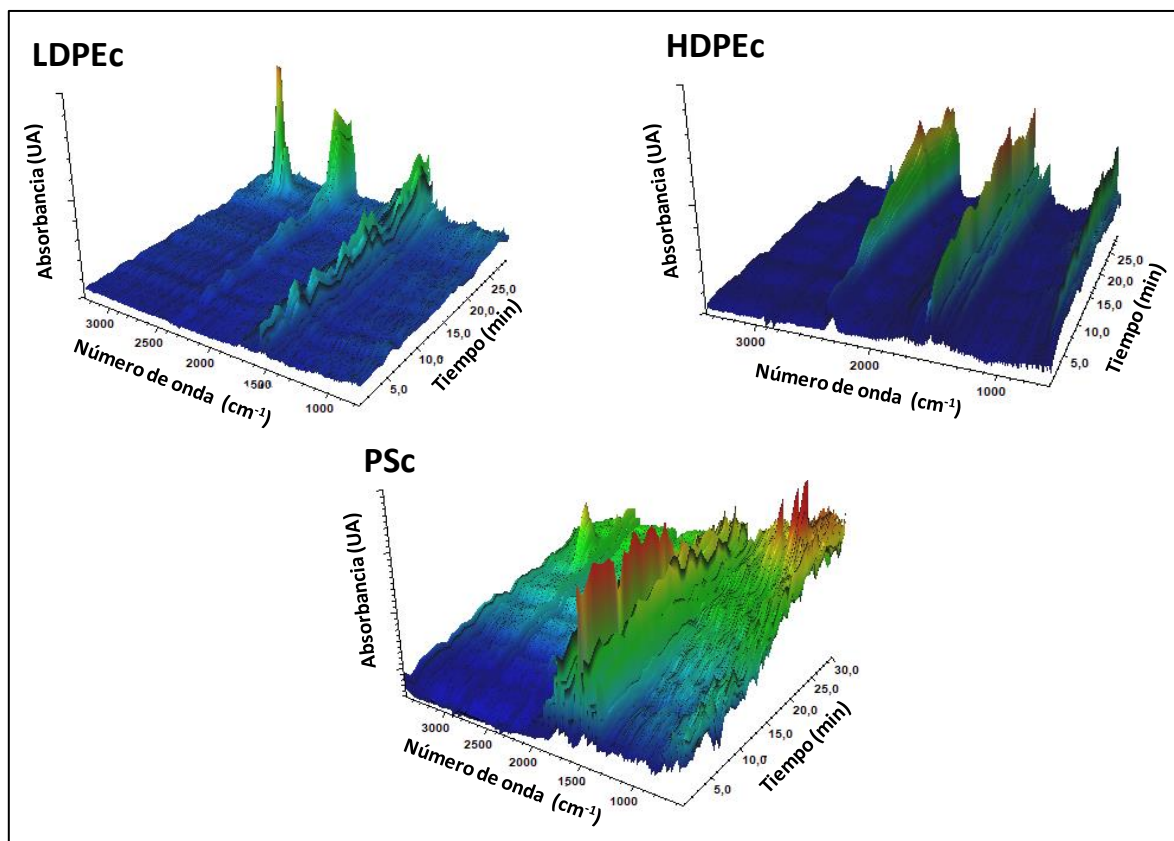


Figura 14. Quimiograma de los plásticos comerciales. Con este tipo de gráfico se puede apreciar cómo evoluciona pirólisis en función del tiempo

5.1.2.1 Análisis de muestras de Polietileno de Baja Densidad

A. ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS TÉRMICA

En la Figura 15 se presentan los termogramas del LDPE sin catalizador y se observa que la muestra comercial requiere de temperaturas mayores para comenzar su degradación en comparación con bolsas azules y transparentes. Estos últimos presentan valores próximos de T_i y T_f como se indica en la Tabla 6, pero se diferencian en el punto donde la velocidad de pérdida de masa es máxima ($LDPEa > LDPEc > LDPEt$). De acuerdo con Aguado y col. [4] la disminución en la T_i en las muestras de bolsas sumado a pequeños eventos de pérdida de masa a temperaturas menores que la etapa de degradación, se atribuyen a principalmente a la volatilización progresiva de aditivos orgánicos de bajo punto de ebullición (plastificantes, estabilizadores, antioxidantes); además en la muestra LDPEa se adiciona la presencia de colorantes/pigmentos orgánicos e inorgánicos asociados a su

coloración azul resultando en una T_i menor que LDPEt y LDPEc. Esta última característica también es notoria en la forma de la curva de la muestra LDPEa, ya se observan pequeñas pérdidas de masa desde los 100-350 °C.

Por otro lado, la forma de la curva de la primera derivada del porcentaje de pérdida de peso (DTA graficada en colores, Figura 15) da indicio de la cantidad pasos involucrados en el craqueo térmico, y en todos los casos se observan que el polietileno es pirolizado en un sola etapa [23].

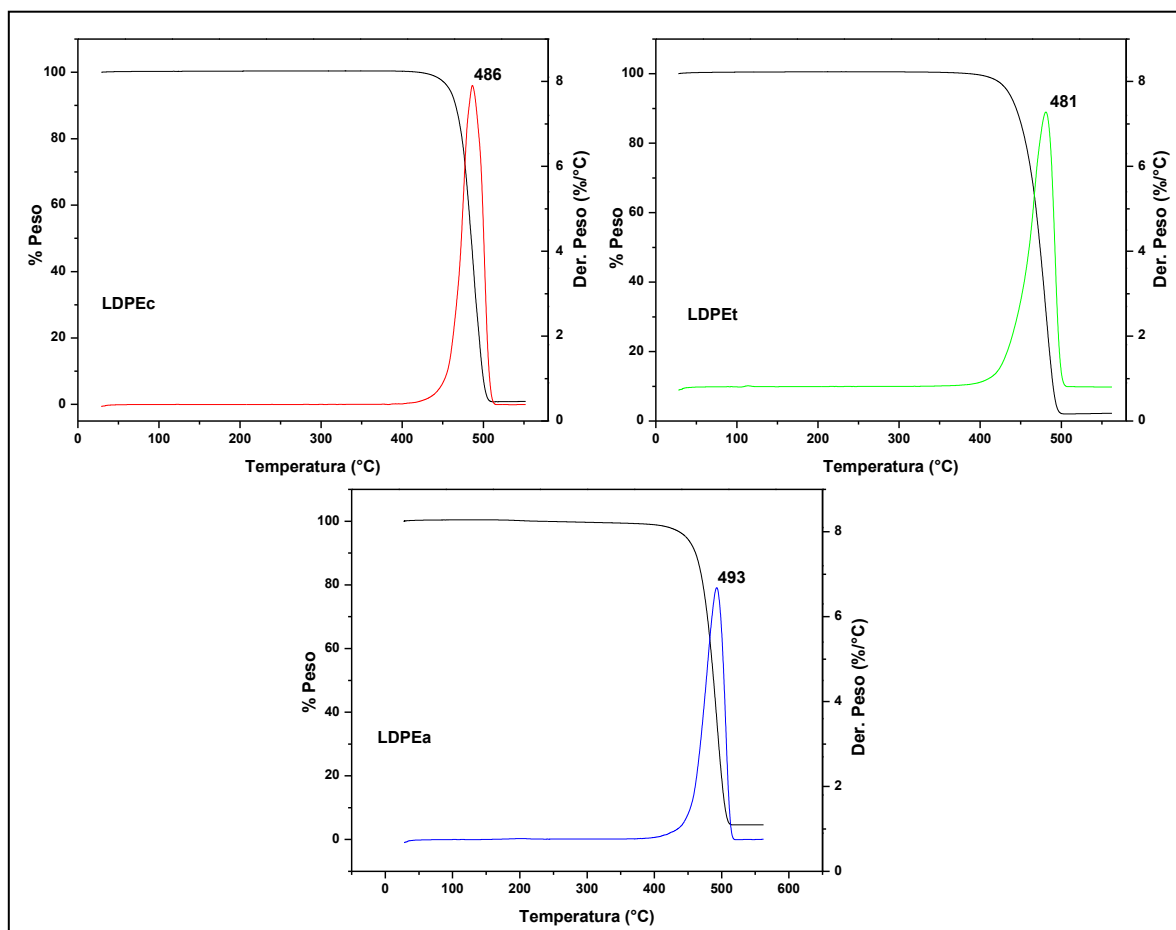


Figura 15. Termogramas de muestras de LDPE sin catalizador. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)	% Pérdida de peso
LDPEc	409	513	486	99
LDPEt	398	502	481	98
LDPEa	387	514	493	95

Tabla 6. Análisis de los termogramas TGA y DTA de las experiencias sin catalizador

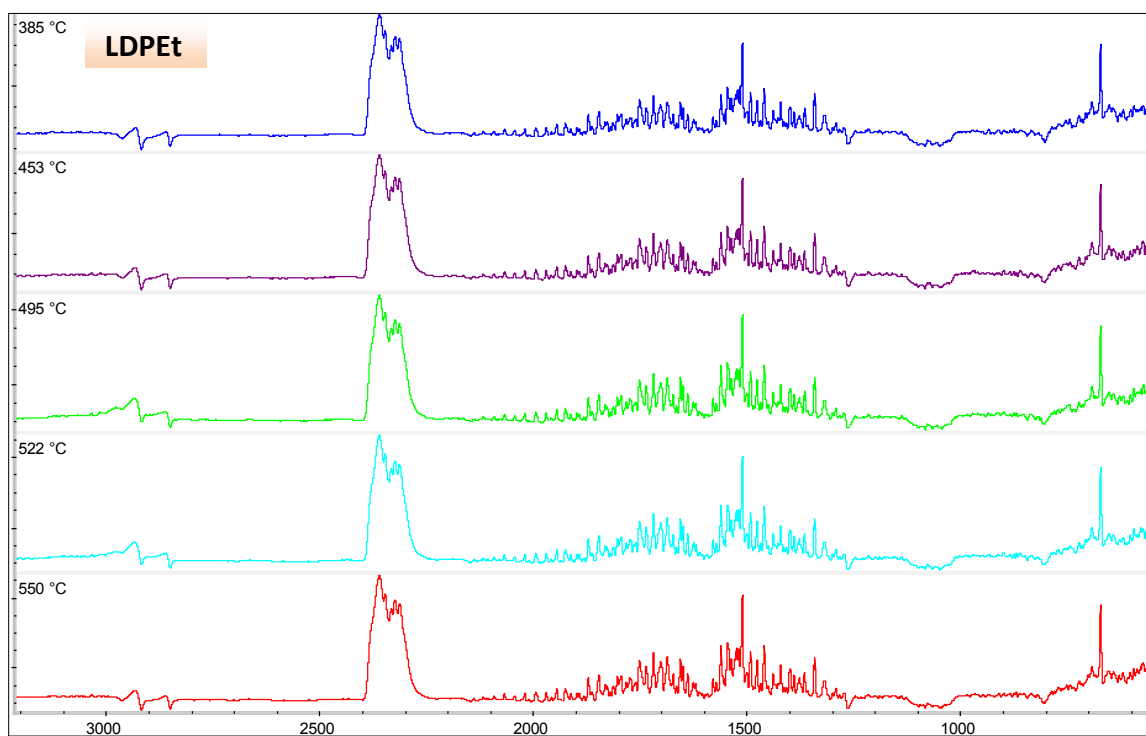
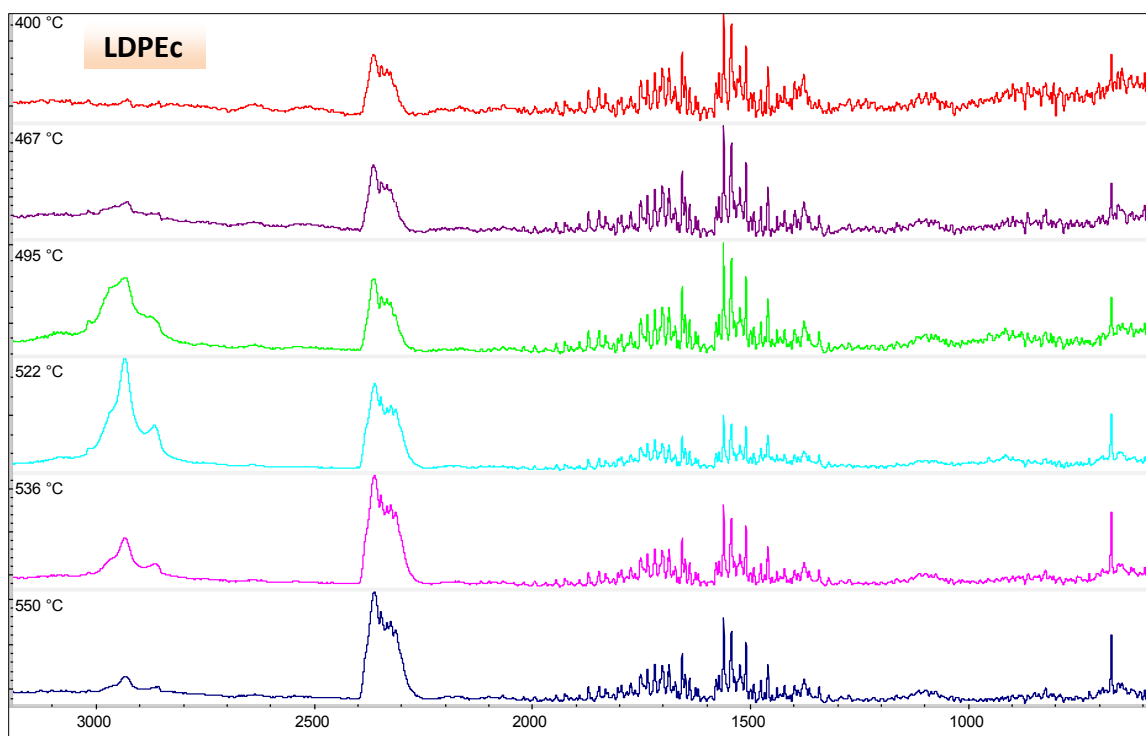
Respecto del análisis FTIR de las muestras de LDPE sin catalizador, las zonas con mayor intensidad de absorbancia son las siguientes:

- **ZONA I. 3100 – 2800 cm⁻¹:** asociados a estiramientos de los grupos =C-H, -CH₂, =CH₂ y -CH₃ (estiramiento asimétrico de C-H del metilo en 2960 cm⁻¹) en aromáticos y alifáticos.
- **ZONA II. 2400 - 2200 cm⁻¹:** indica la presencia de C=O asignado a estiramientos carboxílicos del CO₂ en 2375 cm⁻¹ asignados a presencia de impurezas en el gas carrier.
- **ZONA III. 2100- 1300 cm⁻¹:** varios picos en la zona de 1600 cm⁻¹ que corresponden a olefinas (C=C), próximos a 1500 cm⁻¹ se hacen presentes las vibraciones del tipo *scissoring* originadas por -CH₂- (1460 cm⁻¹) y las flexiones del grupo -CH₃ (1470 y 1350 cm⁻¹). En algunos casos no se pueden apreciar debido a las señales de las impurezas del gas carrier.

En la Figura 16 se presentan los espectros FTIR de cada una de las muestras de polietileno. En la zona 1 del espectro de la muestra comercial se observa que el proceso es más importante en el intervalo de temperatura entre 490 y 520 °C, donde se encuentran las bandas atribuidas a olefinas y grupos -CH₃. En los espectros de LDPEt y LDPEa las señales son menos intensas o no se detectan debido a la generación de humo que saturó la señal del detector de IR. Este fenómeno podría estar asociado a lo observado en el estudio DSC a temperaturas superiores a 350 °C donde el PE proveniente de bolsas tiene un comportamiento diferente el cual es atribuido al grado de entrecruzamiento, y dado que el mecanismo de pirólisis es del tipo radicalario aleatorio podría favorecerse la formación de precursores de *soot* tal como proponen Ritchter y Howard [24].

Estos ensayos sin catalizador se corresponden a la pirolisis térmica de polietileno, y principalmente se degrada por la vía del mecanismo aleatorio [25] produciendo al azar

principalmente parafinas y olefinas lineales de diferentes pesos moleculares, sin embargo a 496 °C se observa un hombro cercano a 3100 cm^{-1} que podría asociarse a la formación de un aromático monosustituido. En análisis de la corriente gaseosa se identificó presencia de grupos metilenos (señales muy intensas en 2930 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} y 1460 cm^{-1}) y de dobles enlaces C=C (=CH-, -C=C, -CH, -C=CH₂) sugiriendo aumento de las insaturaciones respecto de la muestra inicial [23].



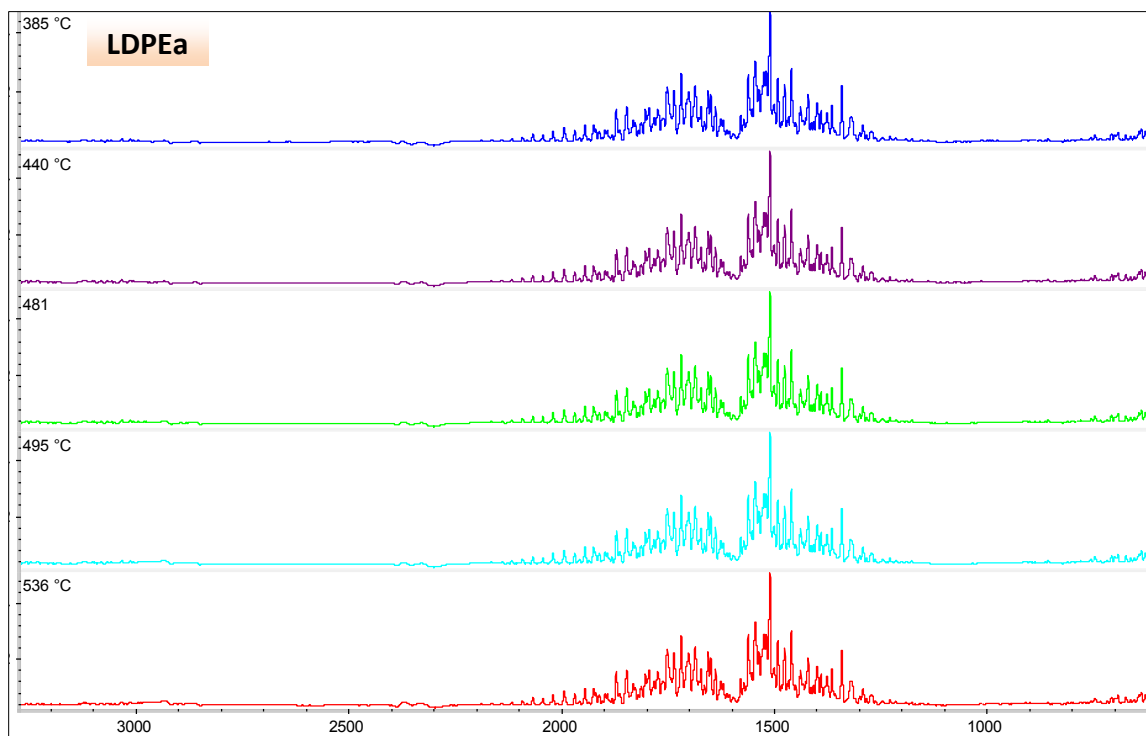


Figura 16. Espectros FTIR de las muestras de LDPE sin catalizador

B. ESTUDIO DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Tabla 7 se observan los resultados de la descomposición térmica en presencia de alúmina y al realizar comparaciones entre estas experiencias con las condiciones sin catalizador, se observan aumentos en las temperaturas iniciales (T_i) de la etapa de descomposición en todos los casos, y al analizar el ΔT_i entre la T_i con catalizador y sin catalizador se obtiene el siguiente orden LDPEa (24°C) > LDPEt (13°C) \approx LDPEc (12°C). En cuanto a las temperaturas finales, disminuye 8°C la muestra comercial, y tienen un incremento de 4 y 5°C el LDPEt y LDPEa, respectivamente.

Muestra	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	ΔT_{max} ($^\circ\text{C}$)	% Pérdida de peso
LDPEcA	422	505	484	2	70
LDPEtA	410	506	482	-1	64
LDPEaA	411	519	492	1	67

Tabla 7. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

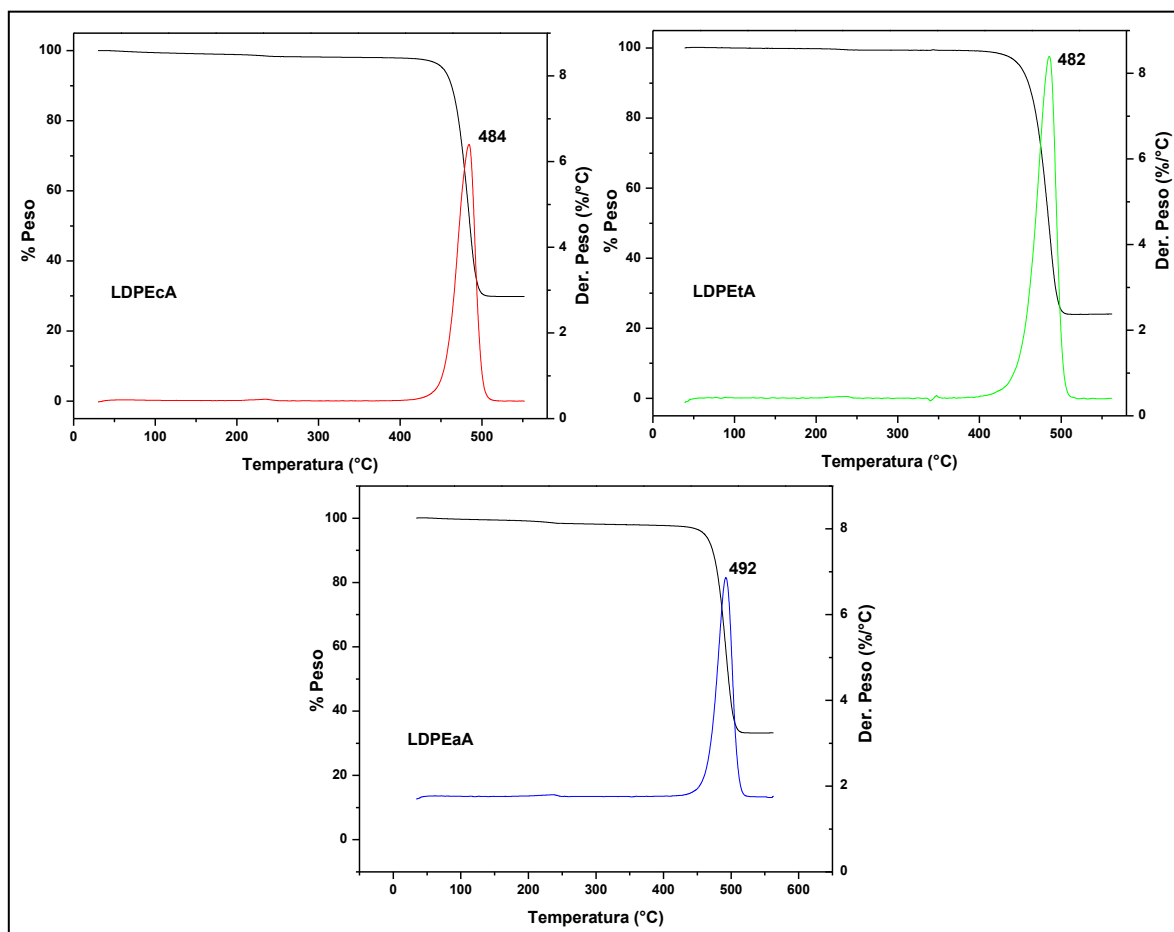


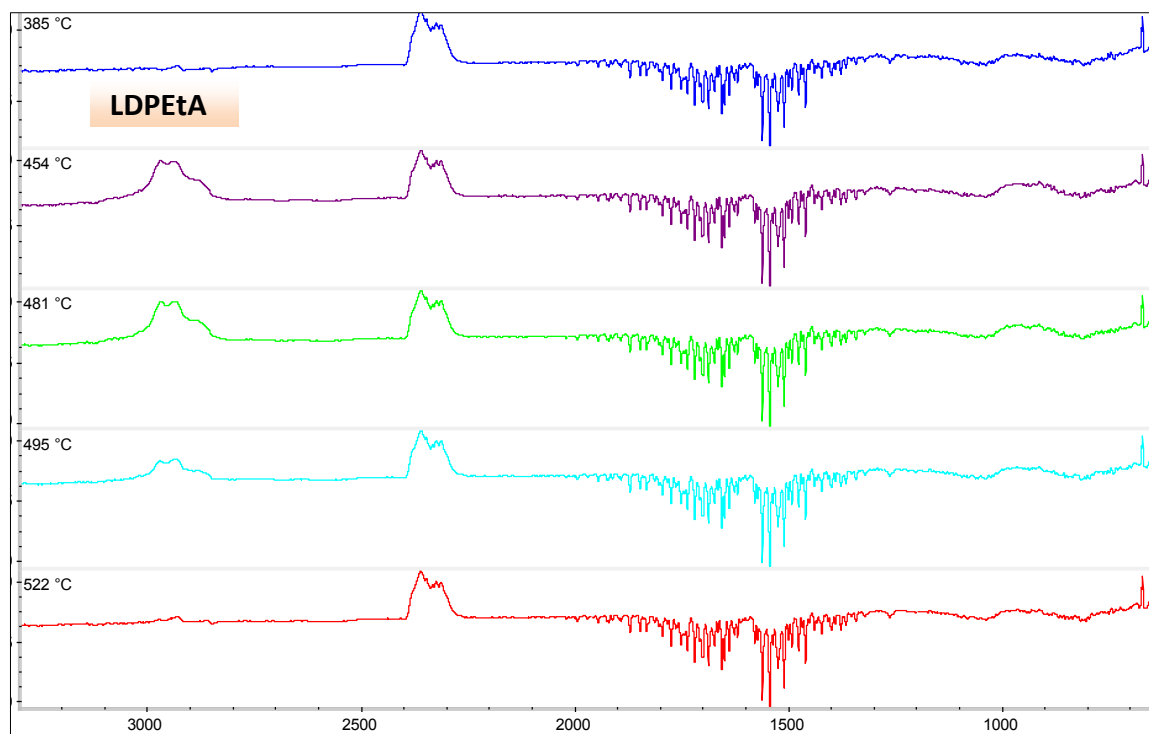
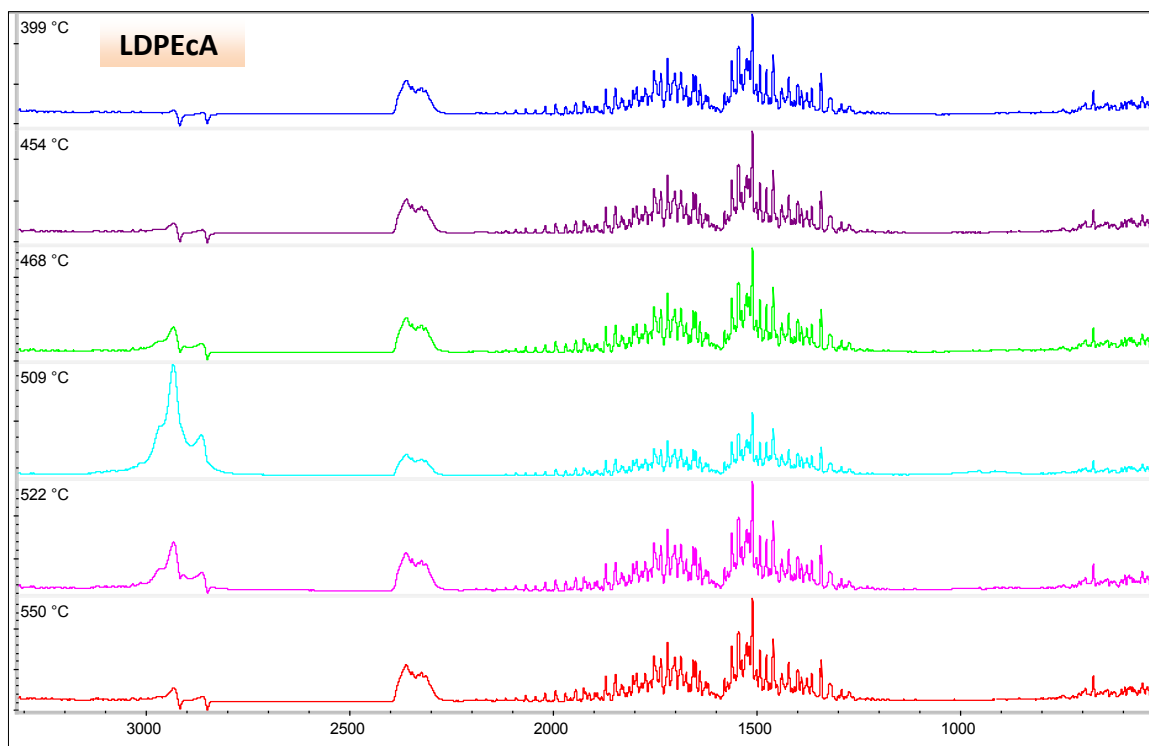
Figura 17. Termogramas de muestras de LDPE con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Lerici y col. [26] estipulan que la variación de las temperaturas donde la velocidad de descomposición es máxima (T_{max}) puede ser utilizada para analizar el efecto del catalizador en el craqueo. En este sentido, en la Tabla 7 se observa que la variación ($\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{max}} \text{ sin catalizador} - T_{\text{max}} \text{ con catalizador}$) es insignificante y sumado al aumento de las T_i del evento de degradación, puede sugerirse que estos comportamientos se relacionan directamente con sus propiedades texturales y la acidez [27] de la siguiente manera:

- En la etapa inicial del craqueo catalítico, el proceso se produce en superficie externa del catalizador. La acidez tiene un rol muy importante ya que los sitios ácidos de la superficie junto con el efecto de la temperatura activan a la formación de carbocationes [28],

- Puntualmente en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el valor de área de superficie BET predomina la superficie externa (externa $166\text{ m}^2/\text{g}$ vs interna $19\text{ m}^2/\text{g}$) y aquí se distribuyen mayor cantidad de sitios ácidos débiles que fuertes. Se propone que dichas características dificultan la activación de carbocationes a menores temperaturas en este tipo de polímero ramificado. B. Saha y col. [29] postulan que el paso limitante del proceso de craqueo se da justamente en la superficie del sólido con la interacción de las largas moléculas de los polímeros.
- Asimismo, su pequeño valor de superficie interna podría ser compensado por tamaño de poro ($10,6\text{ nm}$) donde las moléculas que lograron ser parcialmente degradadas pueden difundir hacia el interior de los poros craqueándose en sitios activos y al mismo tiempo suceden reacciones secundarias como isomerizaciones, oligomerización, ciclación y aromatización [30]. Pero dicha interacción se encuentra muy impedida por las ramificaciones de polímero que dificultan su acceso a los poros y por lo tanto el proceso requiere de más energía y tiempo para finalizar el evento de descomposición.
- Aguado y col. [31] también han notado este tipo de comportamiento al evaluar la actividad catalítica de aluminosilicatos amorfos y la hipótesis de que la reacción de craqueo de poliolefinas ocurre en dos etapas ya ha sido sugerida por Marcilla y col. [32], [33].

Los espectros FTIR representados en la Figura 18 difieren con respecto a los ensayos sin catalizador (Figura 15) y los grupos que se identificaron principalmente concuerdan con hidrocarburos alifáticos parafínicos y olefínicos. En las muestras LDPEcA y LDPEtA se detecta un hombro por encima de los 3000 cm^{-1} correspondientes a estiramientos de los grupos C-H presentes en hidrocarburos aromáticos. Estos compuestos son formados al craquear alcanos y alquenos en presencia de catalizadores ácidos generando compuestos aromáticos mononucleares [34].



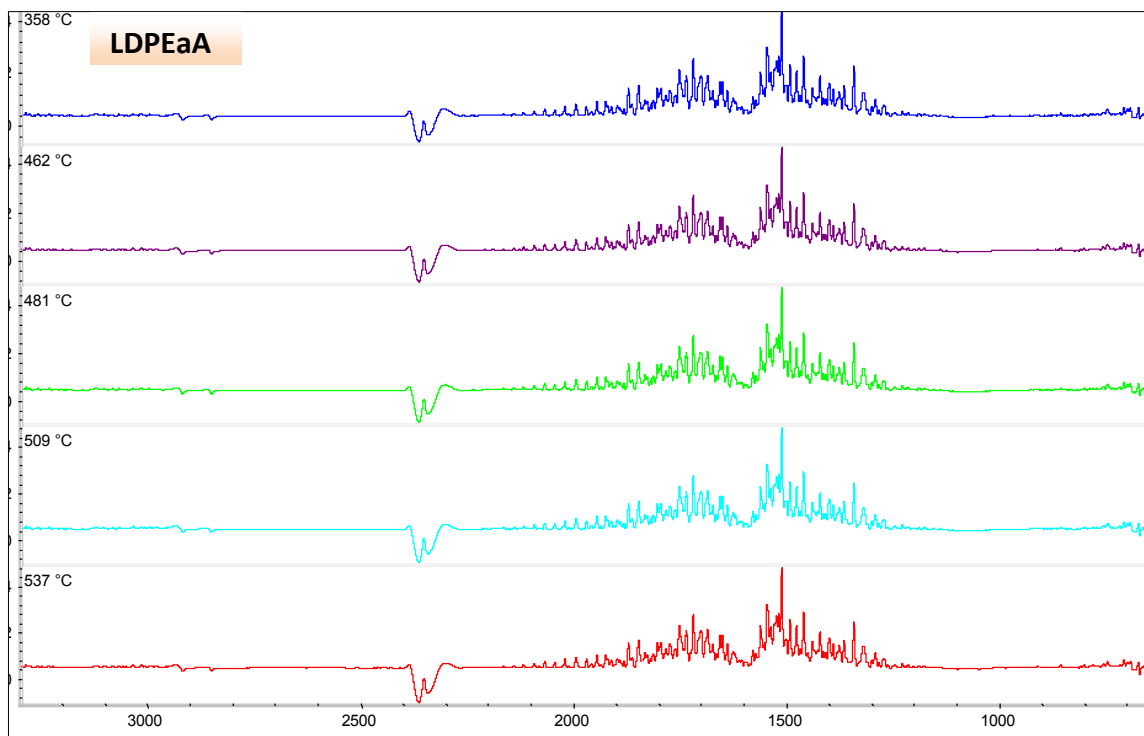


Figura 18. Espectros FTIR de las muestras de LDPE con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

C. ANÁLISIS DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR ZSM-5

En la Tabla 8 se resumen los parámetros determinados a partir del análisis TGA y al comparar con las experiencias sin catalizador se observa que al emplear ZSM-5 disminuyen en todos los casos las temperaturas iniciales del intervalo de descomposición. La disminución de la T_i es del mismo orden en el caso LDPE comercial y transparente, 62 y 69 °C, respectivamente y de 15 °C en el caso de la bolsa azul. Asimismo, los resultados de la variación de las temperaturas máximas de descomposición en comparación con las experiencias sin catalizador resultan ser de 70 °C para el LDPEt, 69 °C en el caso del LDPEc y 31 °C para el LDPEa.

Muestra	T_i (°C)	T_f (°C)	ΔT_{max} (°C)	T_{max} (°C)	% Pérdida de peso
LDPEcZ	379	442	70	416	69
LDPEtZ	336	484	69	412	72
LDPEaZ	372	502	32	461	71

Tabla 8. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias con ZSM-5

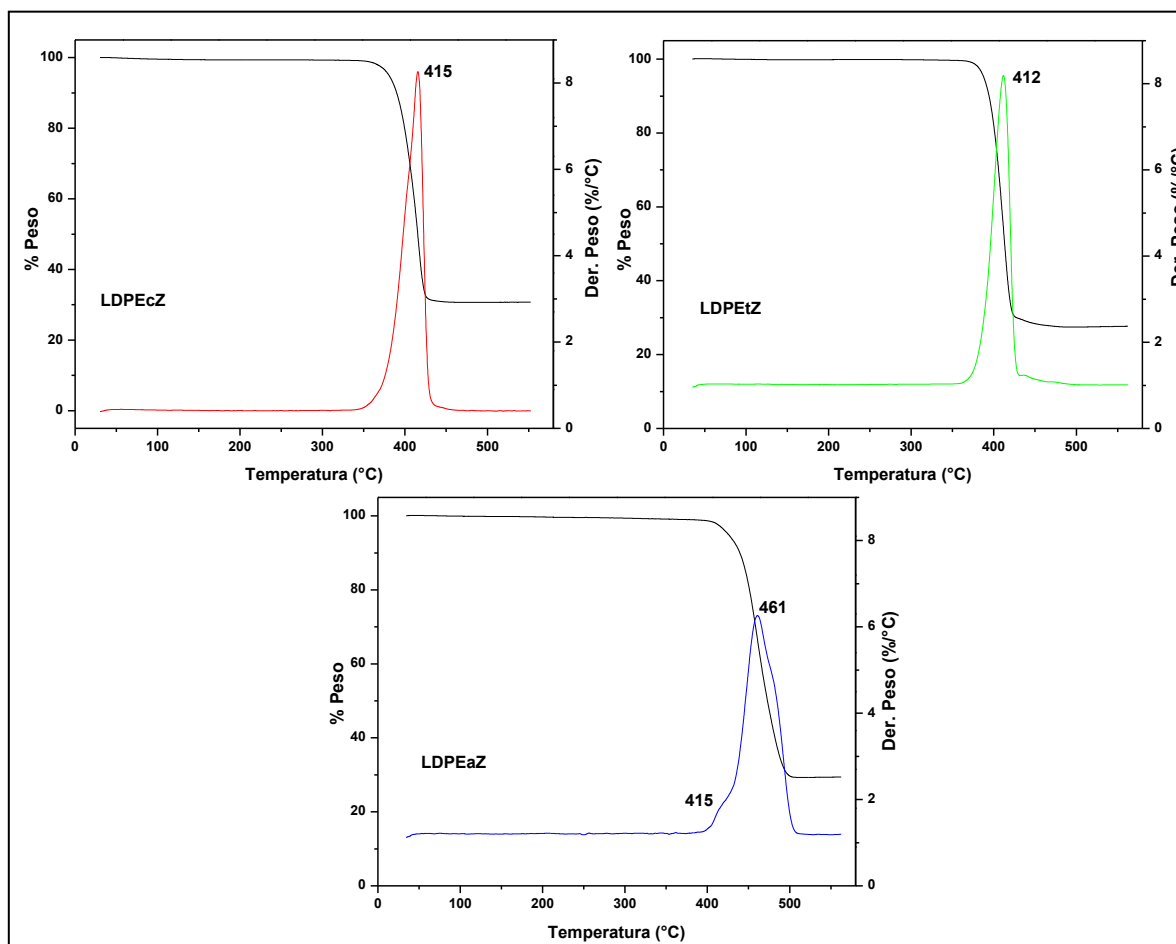


Figura 19. Termogramas de muestras de LDPE con ZSM-5. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

En cuanto al estudio de las curvas DTG representadas en la Figura 19 se distingue que el proceso de craqueo con zeolita ocurre en un paso en las muestras comercial y bolsa transparente, ya que el pico es estrecho y definido. En cuanto a la bolsa azul, el proceso de degradación es más complejo debido a que se identifican 4 etapas sucesivas: la primera 400–432 °C con un máximo a 415 °C, la segunda 432–461 °C, la tercera 461–474 °C y la última a 474–500 °C (Figura 20). Respecto al punto donde la velocidad de descomposición es máxima se observa un desplazamiento hacia valores superiores de temperatura (461 °C), no obstante, la aparición de un hombro a 415 °C sugiere que el primer paso del craqueo podría ser similar al de las muestras LDPEc y transparentes ya que sus máximos ocurren a dicha temperatura.

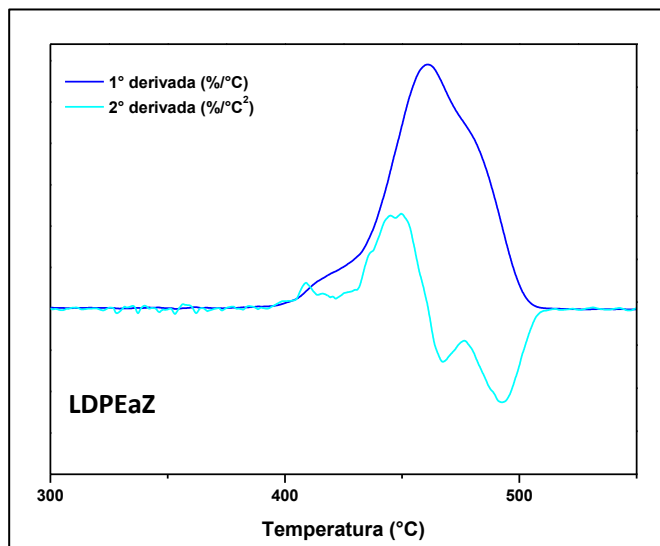
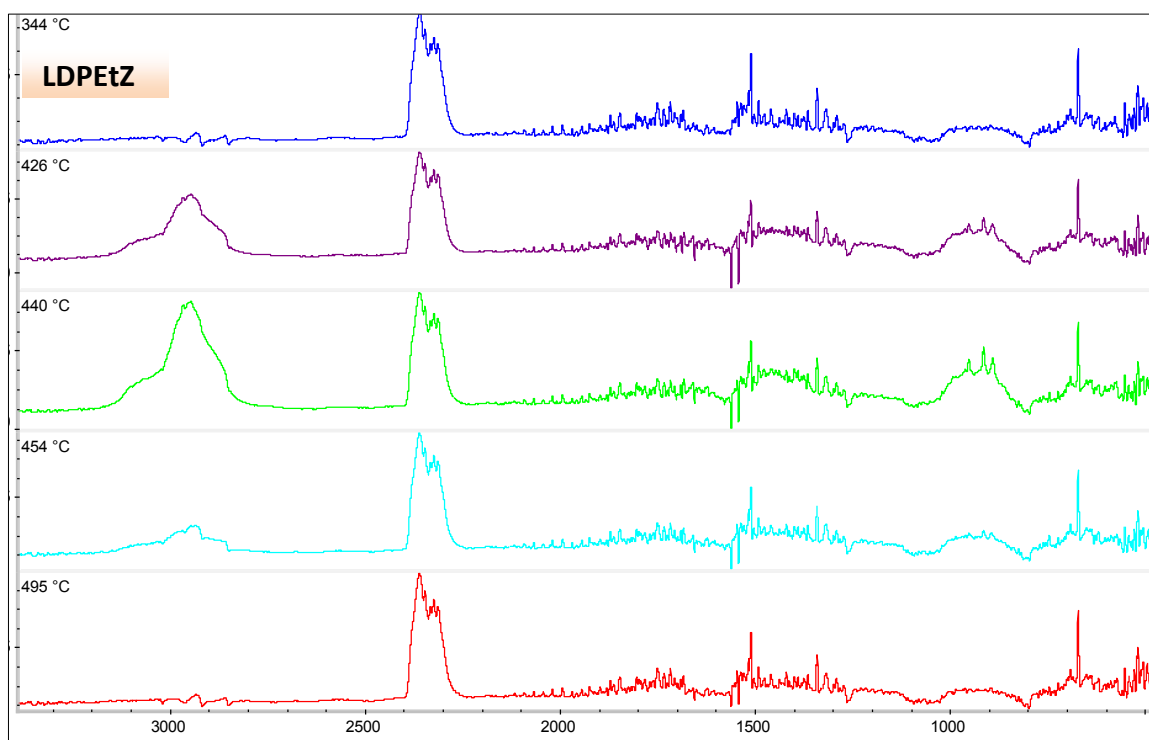
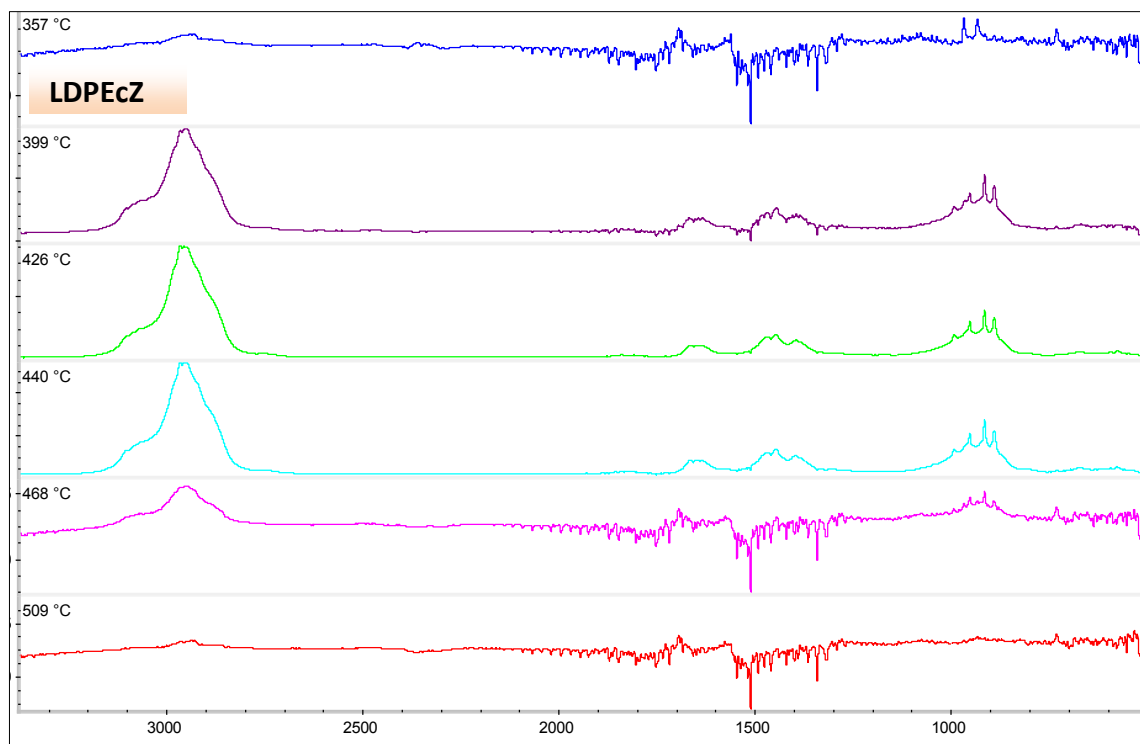


Figura 20. Análisis de los cambios en las derivadas de la muestra LDPE azul con ZSM-5

En la Figura 21 se exhiben los espectros FTIR de las muestras LDPE con ZSM-5 y se identifican 4 zonas definidas en LDPEcZ y LDPetZ (al analizar LDPEaZ se saturó el sistema con la formación de humos). A continuación, se mencionan las nuevas señales encontradas en comparación con los espectros sin catalizador:

- **ZONA I. 3180-2780:** en esta zona se adiciona la presencia de un hombro en 3104 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de los grupos C-H del anillo aromático.
- **ZONA II. 2200-1200:** se suma la aparición de picos en 1469 cm^{-1} y 1444 cm^{-1} debido a la vibración del esqueleto de carbonos del anillo aromático.
- **ZONA III Y IV. 1300- 1000 cm^{-1} y 910-670 cm^{-1} :** señales intensas ubicadas en 950 cm^{-1} , 913 cm^{-1} y 889 cm^{-1} 670; los 2 primeros corresponden a flexiones en el plano de los C-H aromáticos y los 2 últimos a flexiones fuera del plano.



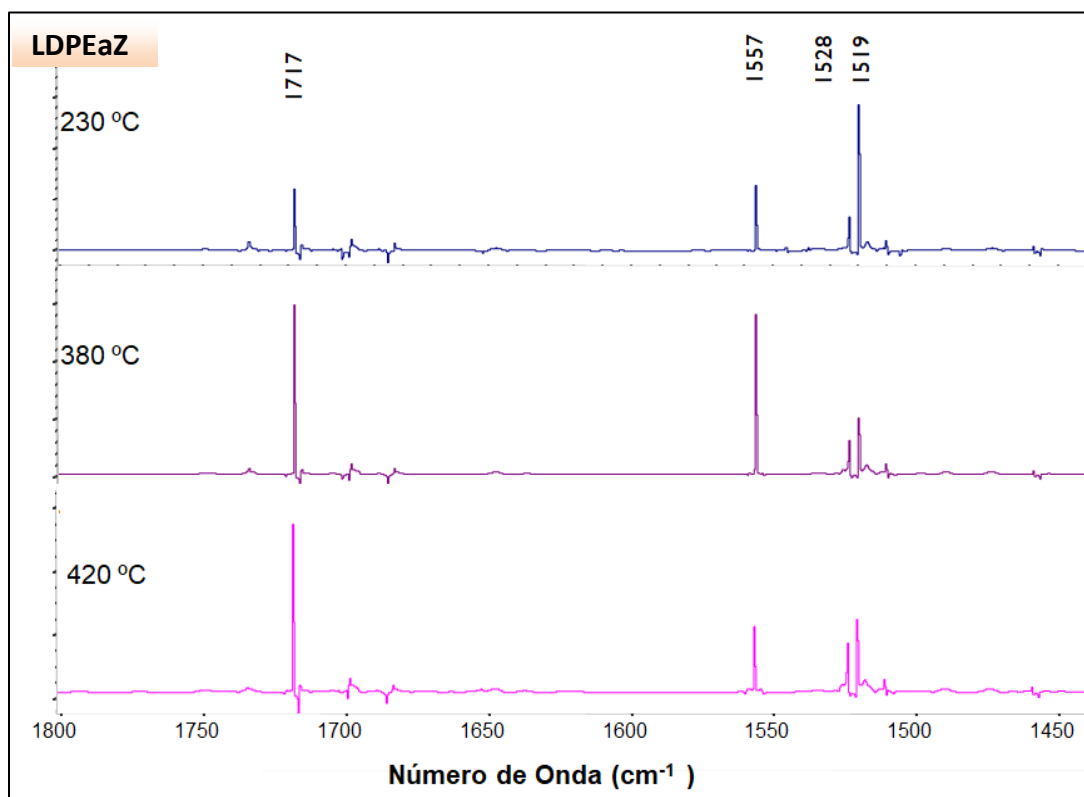


Figura 21. Espectros FTIR de las muestras de LDPE con ZSM-5

La zeolita ZSM-5 ha sido ampliamente evaluada como catalizador en el craqueo de poliolefinas y varios autores señalan que las propiedades texturales y la acidez benefician el proceso [2],[8],[14]–[16]. Evaluando los resultados de la caracterización, la acidez y el craqueo puede decirse que:

- Su elevada superficie específica ($416 \text{ m}^2/\text{g}$) y la presencia de un gran número de sitios ácidos fuertes en su superficie ($295 \text{ } \mu\text{mol Py/g}$) actúan en conjunto en las primeras etapas de la pirolisis catalítica reduciendo la energía de activación del craqueo térmico [36] y una consecuente disminución de las temperaturas iniciales en todas las muestras de polietileno.
- La formación de carbocationes se encuentra favorecida por sus propiedades ácidas resultando en la pérdida de un hidrógeno de la molécula del polímero debido a la acción de los sitios ácidos de Lewis o bien la adición de un protón a los enlaces carbono-carbono por la acción de los centros ácidos de Bronsted [37]. Enseguida tiene lugar la propagación en la

cual los productos obtenidos por la ruptura inicial reducen su longitud a través de sucesivos ataques por parte de los centros ácidos del catalizador o de cadenas iónicas, conduciendo a un oligómero de menor tamaño. Estos fragmentos del polímero, difunden hacia el interior del catalizador y continúan reaccionando en los centros ácidos internos mediante reacciones secundarias [38], dando lugar a cadenas más ligeras y de fácil combustión. Asimismo, la reacción entre los grupos carbonio y C=C puede conducir a la ciclación dando como productos cicloparafinas y aromáticos en presencia de ZSM-5, por medio de las reacciones de la Figura 22 [39].

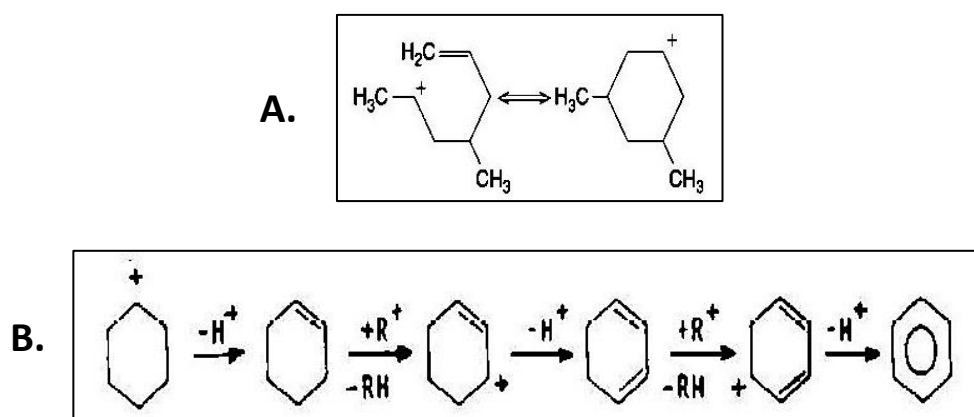


Figura 22. Mecanismo de ciclación (A) y aromatización (B)

Respecto a la variación de la actividad catalítica en función del tipo de polietileno, si bien la muestra comercial y transparente tienen diferentes estructuras y propiedades (determinadas por análisis DSC), dichas diferencias no influyen en el accionar del catalizador ya que tienen comportamientos similares. Por el contrario, en la muestra azul se requiere de más energía para que las moléculas parcialmente degradadas difundan hacia los poros dando indicio de que el pigmento/colorante que le confiere el color azul interfiere en la actividad catalítica. Es importante apreciar el espectro FTIR (Figura 21) del LDPEa ya que se detecta una banda ubicada a 1717 cm^{-1} asignada a la formación de compuestos oxigenados y asimismo, y en la zona de 1520 a 1560 cm^{-1} se observan bandas que pueden ser atribuidas a enlaces del C=C y CN (1528 cm^{-1}) que podrían estar relacionados con el

pigmento inorgánico ferrocianuro férrico también conocido como "azul de prusia" $[\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}]$ empleado como tinta para LDPE [40].

D. ANÁLISIS DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$

En la Tabla 9 se resumen los parámetros determinados a partir del análisis TGA y al realizar una comparación respecto a las experiencias sin catalizador se observa que en las muestras LDPEc y LDPEt se comportan de manera similar presentando disminuciones en las T_i de 53 y 17°C, respectivamente. Sin embargo, en el caso de LDPEa la temperatura inicial aumenta 13 °C. Acerca de la variación de T_{max} , el análisis muestra una disminución para la muestra comercial y transparente de 28 °C y sólo de 2 °C en el caso de la muestra bolsa azul.

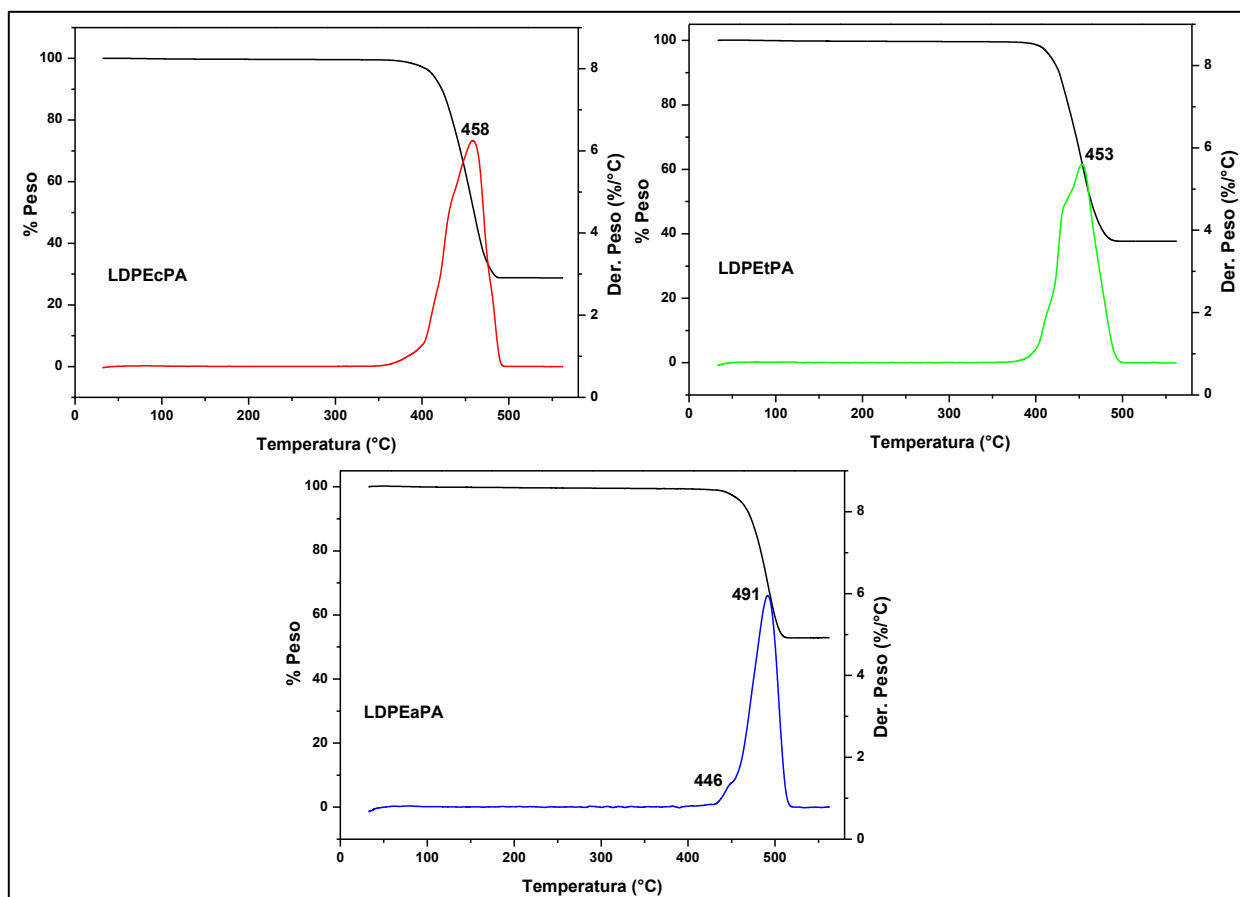


Figura 23. Termogramas de muestras de LDPE con $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	Ti (°C)	Tf (°C)	ΔT_{max} (°C)	Tmax (°C)	% Pérdida de peso
LDPEcPA	356	489	28	458	71
LDPEtPA	371	493	28	453	62
LDPEaPA	400	516	2	491	47

Tabla 9. Análisis de los termogramas TGA y DTA de las experiencias con Pt- Al_2O_3

En cuanto al estudio de las curvas DTG representadas en la Figura 24, se puede distinguir que durante el intervalo desde Ti de degradación hasta la Tmax ocurren cuatro pasos en las muestras LDPEc y LPDPEt como se indica a continuación:

-LDPEc: 356-400 °C, 400-418 °C, 418-433 °C (hombro a 430 °C) y 433-458 °C.

-LDPEt: 371-409 °C, 409-423 °C, 423-432 °C (hombro a 430 °C) y 432-453 °C.

Las temperaturas mencionadas anteriormente se originan en los puntos donde cambia la forma de la curva DTG y se puede establecer que las dos primeras etapas son distintas pero que se comportan similarmente en las dos etapas previas hasta alcanzar Tmax. Luego de este punto, sólo se observa un cambio de pendiente a 475 °C en la muestra LDPEc mientras que en LDPEt la curva es uniforme hasta que llega a Tf. Con respecto a la muestra LDPEa, se determinan dos eventos ubicados en las regiones de 400-456 °C y a 456-491 °C, luego la curva se mantiene uniforme hasta llegar a Tf.

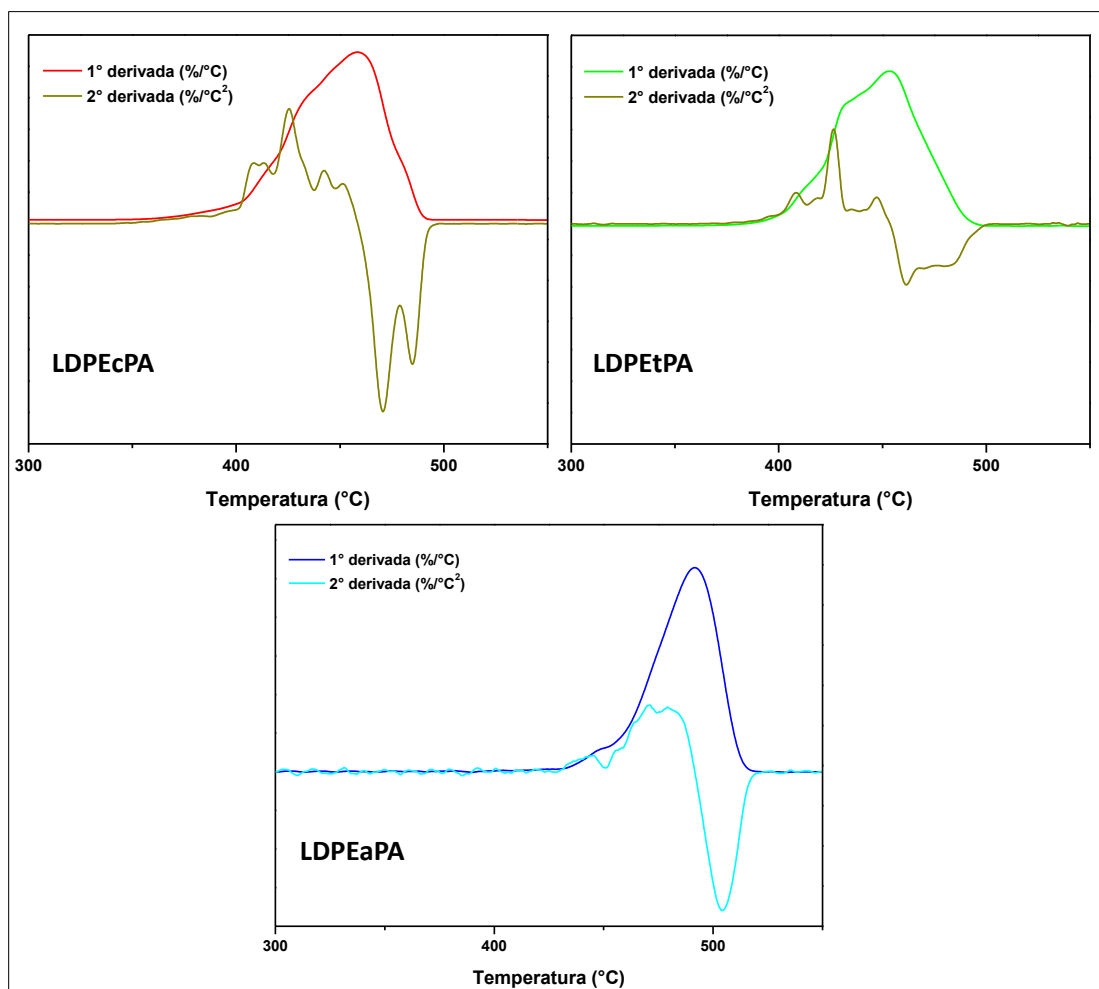
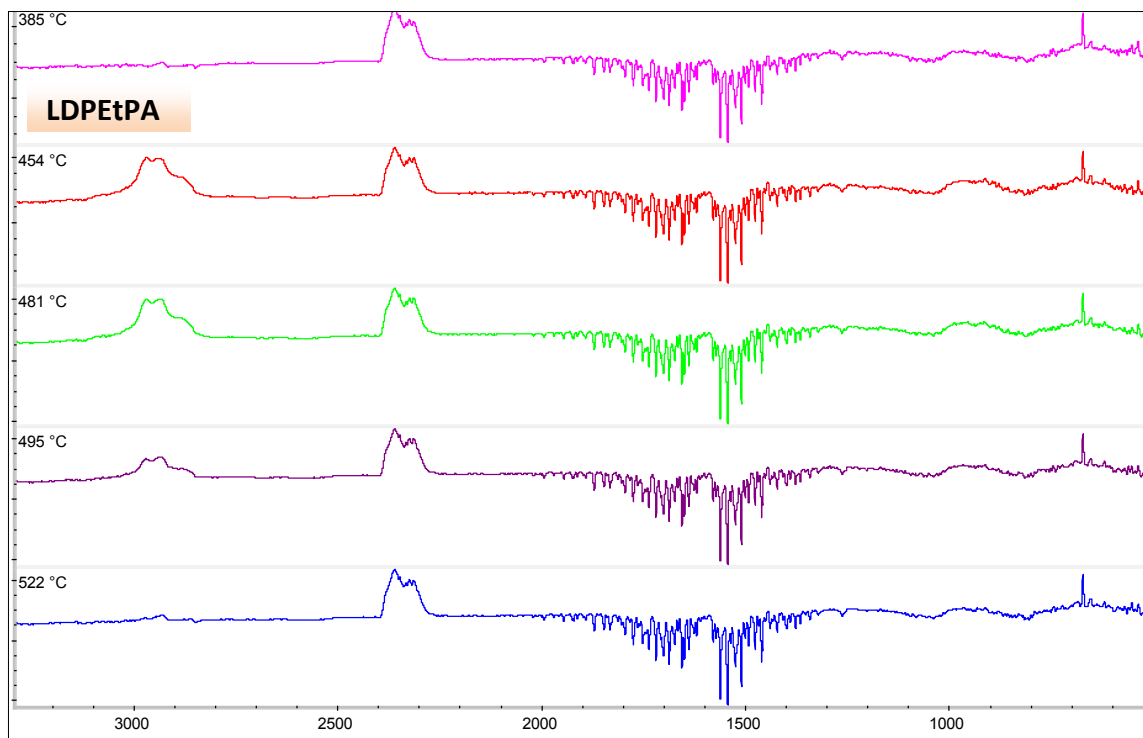
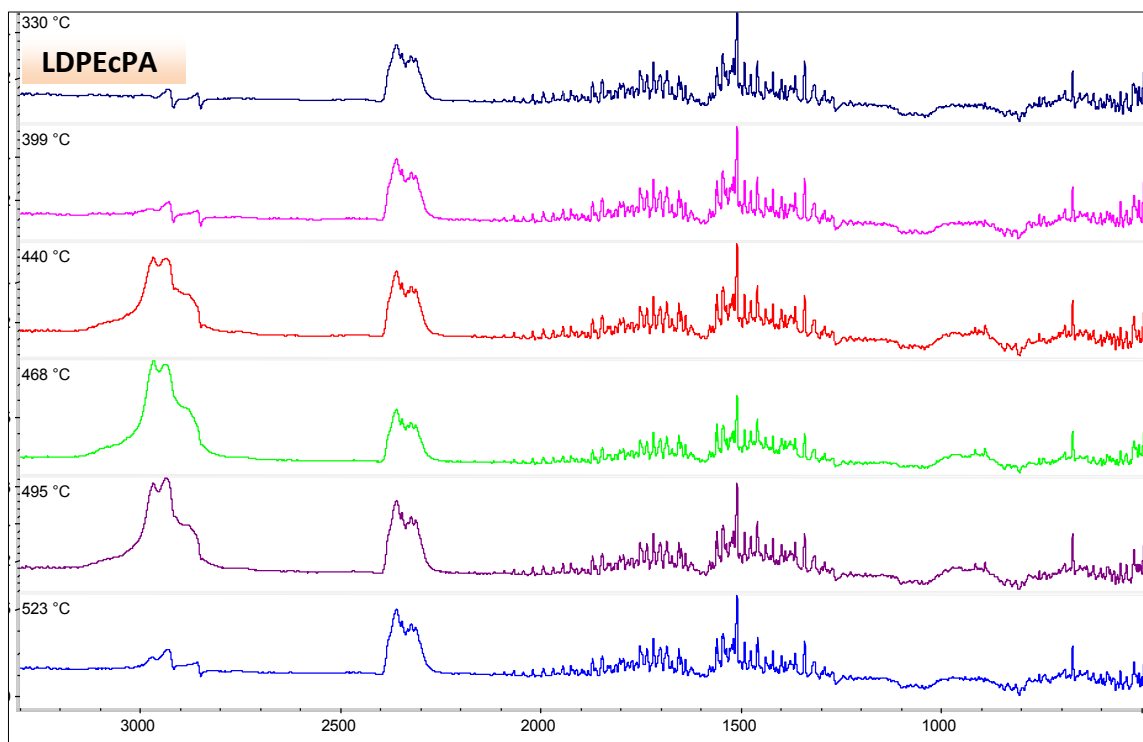


Figura 24. Análisis de los cambios en las derivadas de las muestras LDPE con Pt- γ Al₂O₃

En la Figura 25 se representan a los espectros FTIR de las muestras LDPE con Pt- γ Al₂O₃ y se identifican 4 zonas definidas en todas las muestras (con mayor intensidad en LDPEc y LDPEt). A continuación, se mencionan las nuevas señales encontradas en comparación con los espectros sin catalizador:

- **ZONA I. 3180-2780:** en esta zona la forma de la banda va cambiando en función de la temperatura y aparecen hombros en 3068 cm⁻¹ y uno mayor en 2864 cm⁻¹. Esto indicaría la presencia de vibraciones asociadas al estiramiento de los grupos C-H del anillo aromático, y estiramientos característicos de olefinas y el grupo -CH₃
- **ZONA II. 2200-1200:** se suma la aparición de picos en 1469 cm⁻¹ y 1444 cm⁻¹ debido a la vibración del esqueleto de carbonos del anillo aromático.

- **ZONA III Y IV. 1300- 1000 cm^{-1} y 910-670 cm^{-1} :** señales intensas ubicadas en 950 cm^{-1} , 913 cm^{-1} y 889 cm^{-1} 670; los 2 primeros corresponden a flexiones en el plano de los C-H aromáticos y los 2 últimos a flexiones fuera del plano.



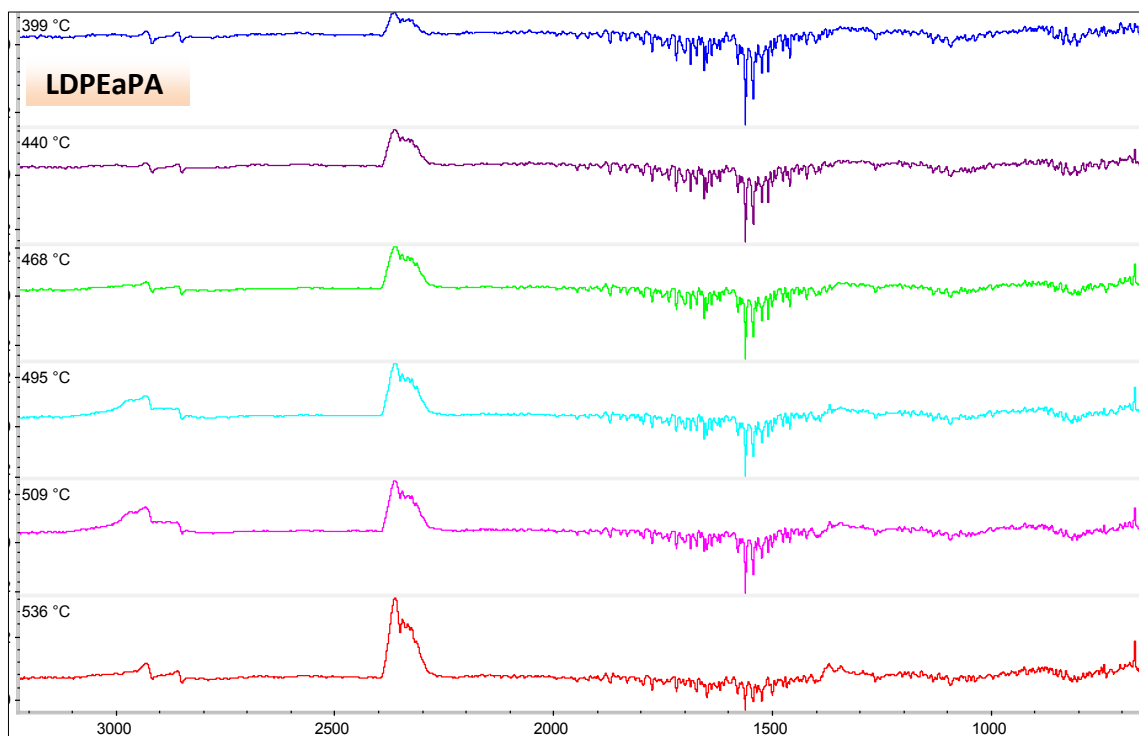


Figura 25. Espectros FTIR de las muestras de LDPE con Pt- γ -Al₂O₃

Por lo que se refiere al tipo de sólido estudiado como catalizador, cabe destacar que la complejidad del sistema catalítico es mayor en comparación con los otros sólidos estudiados, debido a su naturaleza bifuncional. *¿Qué significa que el catalizador es bifuncional?:*

Las partículas del metal Platino se encuentran dispersas en el soporte ácido γ -Al₂O₃, otorgándole al catalizador sitios catalíticos activos de diferente origen, siendo que:

- El metal de transición Platino promueve reacciones del tipo isomerización y facilita las des/hidrogenaciones,
- Al lado al estar soportado sobre un soporte ácido se promueven las reacciones de craqueo, isomerización y ciclación [41],
- La interacción Pt y Al³⁺ pentacoordinado sería la causa de una alta densidad superficial de sitios ácidos fuertes (como se mencionó anteriormente en la sección de caracterización de catalizadores). En este sentido, Buekens y Huang [42] estudiaron el

efecto de metales soportados en la pirolisis de residuos plásticos (Figura 26) las reacciones principales que pueden promoverse por la interacción Pt/Soporte Acido, tales como isomerización donde se isomerizan parafinas de cadena lineal a moléculas de cadena ramificada, de deshidrociclización, donde parafinas de cadena lineal se convierten en cicloparafinas y la deshidrogenación [42].

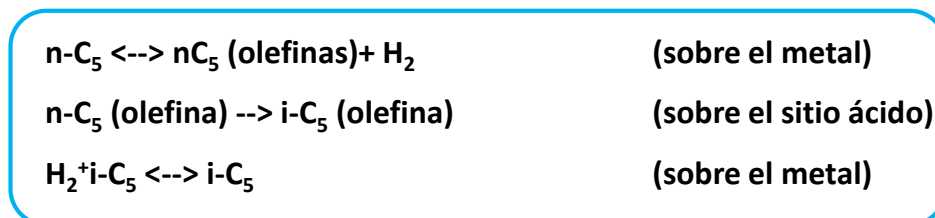


Figura 26. Mecanismo de reacción de hidrocarburos con catalizador bifuncional [42]

Respecto a las propiedades texturales y la acidez del catalizador empleado, las granallas de Pt- γ Al₂O₃ (0,20 % p/p) poseen muy baja superficie específica (42 m²/g) pero esto es compensado por la densidad superficial de sitios ácidos fuertes (la cantidad de sitios ácidos fuertes por m² de catalizador similar a la zeolita), y por su gran tamaño de poro (10,45 veces más grande que el poro de la zeolita); esta última característica resulta ser determinante en su actividad catalítica de craqueo, ya que le confiere la capacidad del ingreso de intermediarios de reacción voluminosos a sus poros.

Analizando la actividad catalítica en función del tipo de polietileno, si bien la muestra comercial y transparente tienen diferentes estructuras y propiedades (determinadas por en análisis DSC), dichas diferencias no influyen en el accionar del catalizador ya que tienen comportamientos similares si se evalúan ΔT_{max} y en la formación de hidrocarburos aromáticos en la atmósfera gaseosa tal como se aprecia en los FTIR. Esta tendencia de selectividad hacia la formación de aromáticos ha sido descripta Insura y col.[43] y señalan que la presencia de benceno y aromáticos sustituidos (tolueno, indano) en la pirolisis del PE sobre Pt- γ Al₂O₃ y que la formación de estos compuestos se propone a partir de una reacción de deshidrociclización donde interactúan el sitio metálico y el soporte ácido de la alúmina. Sin embargo, señalan que la interacción de alúmina/ C=C permite la condensación de moléculas insaturadas, que llevan a la formación de coque y la desactivación debido a la

menos capacidad de abstracción de hidrogeno de la Al_2O_3 . En este sentido, Uemichi y col. [44] también han observado dicha tendencia al realizar impregnaciones de Pt sobre soporte de C resultando en que rendimiento de productos aromáticos aumenta a expensas de n- e iso-alquenos en presencia de Pt, planteando el siguiente mecanismo:

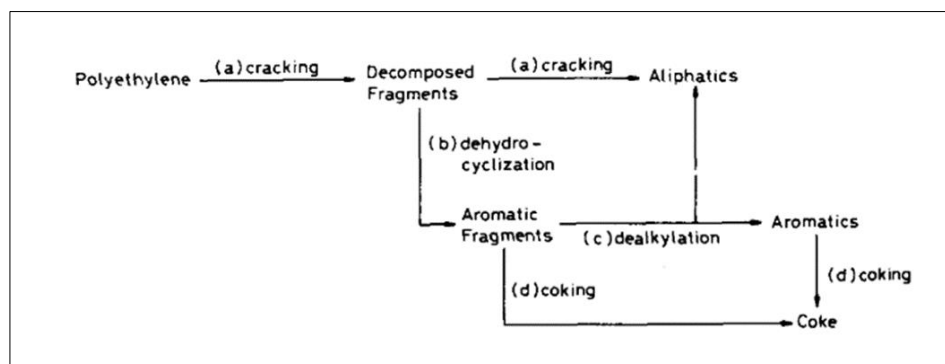


Figura 27. Mecanismo de reacción propuesto por Uemichi y col [44]

Por lo que se refiere a la muestra LDPEaPA, se pone en evidencia que la interacción del plástico con el catalizador se encuentra afectada por la presencia del colorante responsable de su tonalidad azul. El aumento en la Ti evidencia que los primeros pasos de la pirólisis catalítica (pirólisis térmica y mecanismo aleatorio, hidrogenaciones que se producen por el mecanismo que se ve en la Figura 27 por parte del Pt y activación de carbocationes) podrían estar afectados por la descomposición del colorante.

RESUMEN DE RESULTADOS

Como cierre del estudio del craqueo del polímero polietileno de baja densidad se presenta el siguiente resumen de resultados:

Las muestras LDPEc y LDPEt mostraron, en líneas generales, comportamientos similares con los diferentes catalizadores estudiados, independientemente de sus propiedades cristalinas y de las estructuras de sus cadenas poliméricas.

En la muestra LDPEa la posible presencia de un pigmento inorgánico, azul de Prusia, daría lugar a reacciones secundarias que afectan el cracking del PE. Se plantea una posible competencia entre los grupos CN y el polímero por los sitios externos ácidos del catalizador.

El sólido $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no disminuye la energía de activación del proceso en comparación con pirólisis térmica y posiblemente sea debido a sus propiedades texturales que no resultan ser muy efectivas para activar a los carbocationes.

El catalizador ZMS-5 disminuyó notablemente las temperaturas iniciales y finales de reacción observándose la formación de parafinas, olefinas e hidrocarburos aromáticos a una temperatura por encima de los 370 °C.

El catalizador bifuncional Pt- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ redujo las temperaturas iniciales en las muestras LDPEc y LDPEt. Debido a ser un sistema catalítico más complejo donde intervienen múltiples reacciones, los tiempos de reacción resultan ser más largos en comparación con los otros sólidos y la pirólisis térmica.

Nos queda por responder ¿Por qué sólo se identifica la presencia de grupos CN en los gases de pirólisis catalítica con zeolita?

La molécula del azul Prusia $[\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}]$ posee grupos $\text{C}\equiv\text{N}$, donde el par libre de electrones de N le confiere la capacidad de adsorberse en los sitios ácidos de los catalizadores. Debido a que la variación de ΔT_{max} es mínima entre la pirólisis térmica y catalítica con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pt- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el pigmento podría quedar adsorbido en los sólidos provocando la desactivación de los mismos. Por otro lado, para el caso de la zeolita se propone que por su estructura y elevada acidez puede desorber al pigmento; en este sentido, Según Salla y col.[45] la adsorción de CN sobre zeolitas da lugar a un complejo mecanismo de adsorción-reacción que puede originar distintas especies debido a la interacción del triple enlace CN con cationes de la estructura, con lo cual podría ser probable que se forme alguna molécula con un grupo $\text{C}=\text{N}$ como la que se ha detectado en fase gaseosas.

5.1.2.2 Análisis de muestras de Polietileno de Alta Densidad

A. ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS TÉRMICA

En la Figura 28 se puede observar que la muestra HDPEc requiere de más energía para ser degradado térmicamente en comparación con la muestra HDPEb; los valores de temperaturas de la Tabla 10 indican que su T_i ligeramente mayor, mientras que si se observa una importante disminución en la T_{max} . Respecto a las curvas DTG se observan pequeños

eventos de pérdida de masa a partir de 375 °C en el polímero comercial y 330 °C en HDPEb, y los picos resultan ser estrechos y definidos en ambos casos. Las diferencias de temperaturas observadas podrían estar asociadas a que el polietileno de alta densidad al ser empleado como envase de productos requiere de aditivos, estabilizantes y colorantes que le confieran las propiedades requeridas, y esto se evidencia claramente con los pequeños eventos pérdidas de masa y Ti menores en la muestra blanca de polietileno proveniente de envase de shampoo [4]. Respecto al colorante que le brinda el color blanco, el elemento Ti que fue detectado por la técnica SEM podría estar asociada el pigmento inorgánico dióxido de Titanio (TiO_2) comúnmente utilizado en estos materiales [40].

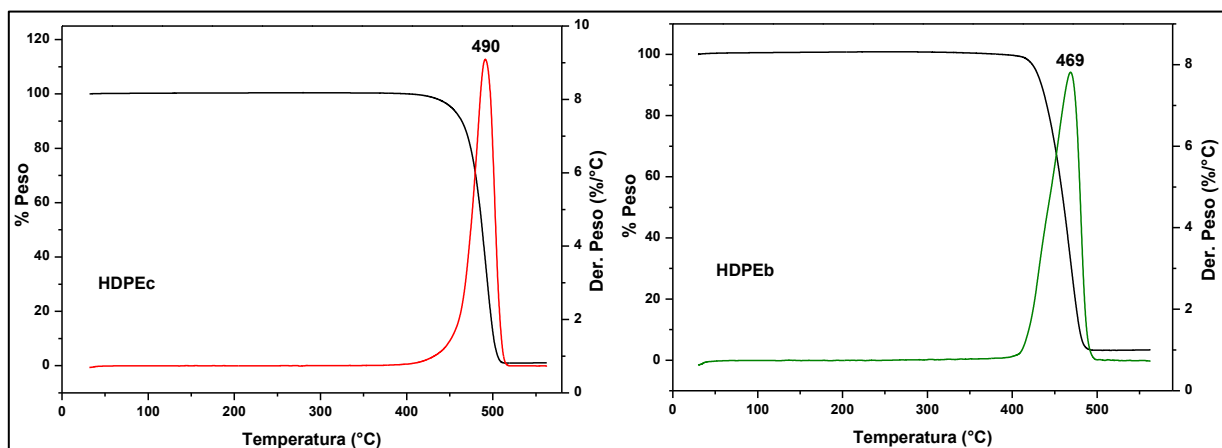


Figura 28. Termogramas de muestras de HDPE sin catalizador. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)	% Pérdida de peso
HDPEc	413	495	490	98
HDPEb	408	494	469	96

Tabla 10. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias sin catalizador

A continuación, se analizan los espectros FTIR de la Figura 29 y tres zonas se han evaluado para caracterizar HDPE:

- **ZONA I. 3100 – 2800 cm^{-1} :** asociados a estiramientos de los grupos $=\text{C-H}$, $-\text{CH}_2$, $=\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ (estiramiento asimétrico de C-H del metilo en 2960 cm^{-1}) en aromáticos y alifáticos.
- **ZONA II. 2400 - 2200 cm^{-1} :** indica la presencia de C=O asignado a estiramientos carboxílicos del CO_2 en 2375 cm^{-1} asignados a presencia de impurezas en el gas carrier.
- **ZONA III. 2100- 1300 cm^{-1} :** varios picos en la zona de 1600 cm^{-1} que corresponden a olefinas (C=C), próximos a 1500 cm^{-1} se hacen presentes las vibraciones del tipo *scissoring* originadas por $-\text{CH}_2-$ (1460 cm^{-1}) y las flexiones del grupo $-\text{CH}_3$ (1470 y 1350 cm^{-1}). En algunos casos no se pueden apreciar debido a las señales de las impurezas del gas carrier.

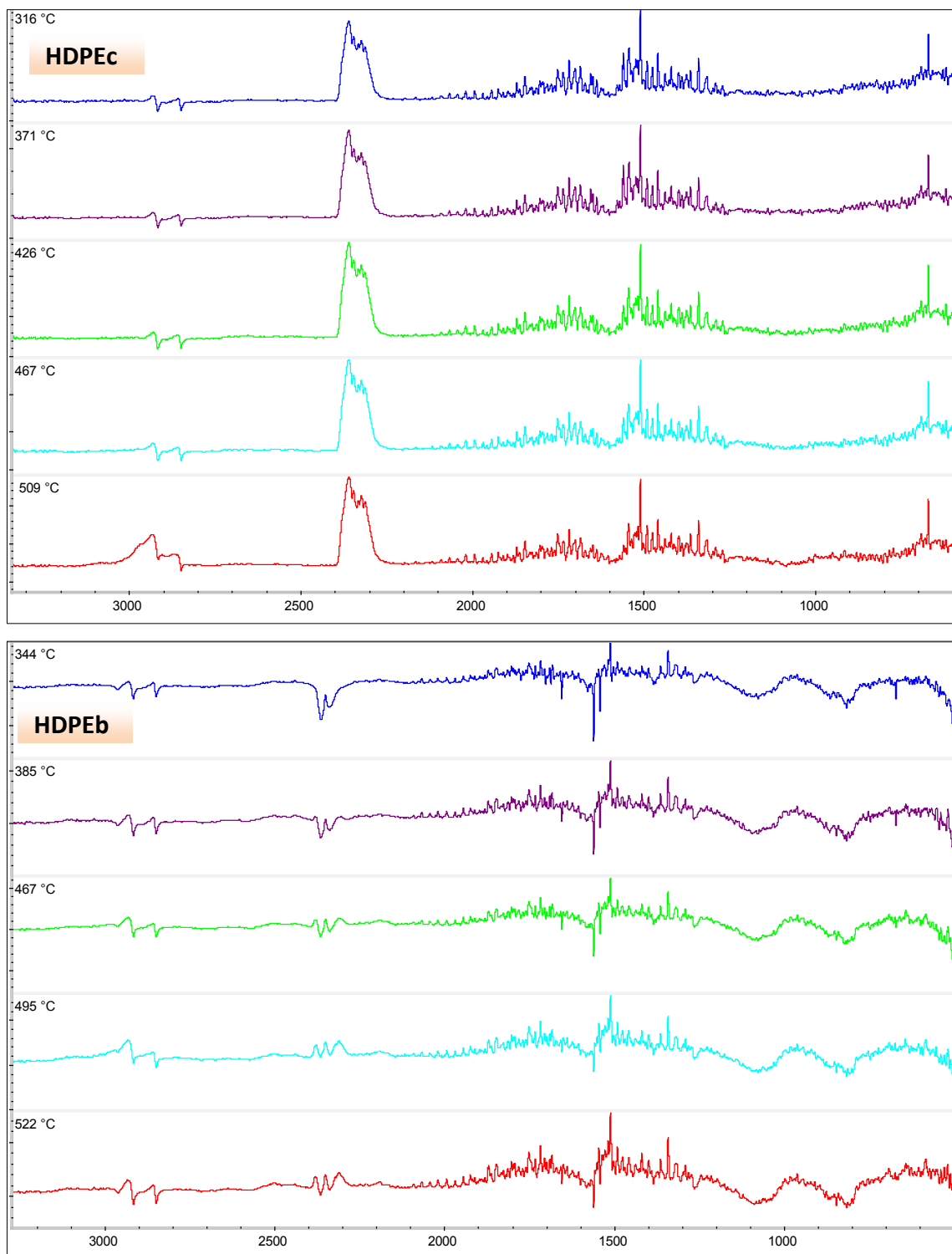


Figura 29. Espectros FTIR de las muestras de HDPE sin catalizador

La degradación térmica no catalítica de HDPE ocurre mediante un mecanismo radicalario con la generación de muchos oligómeros de distintos pesos moleculares por la

transferencia de hidrógeno desde el átomo de carbono terciario a lo largo de la cadena del polímero [46]. Por lo tanto, el proceso puede acelerarse dependiendo de lo fácil que sea eliminar el hidrógeno del polímero y en este punto las propiedades de este tienen un rol muy importante. En este sentido, el polietileno de alta densidad posee una estructura ordenada con cadenas poliméricas son lineales, lo que le confiere también la resistencia térmica en comparación con LDPE [47]. Respecto a los productos de la degradación térmica, se observan bandas de vibración a 2930 y 2850 cm^{-1} confirmando la existencia del grupo olefinas y metilo. No se detectan bandas por encima de los 3000 cm^{-1} , como en el caso del LDPEc.

B. ESTUDIO DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 30 muestran los termogramas de las muestras de HDPE. El empleo de la alúmina favorece el comienzo del proceso de reacción, en forma más significativa en la HDPEc, disminuyendo 30 °C. Respecto de la Tmax, la reducción fue de 10 °C para la muestra HDPEc y se registró un aumento 18 °C en el caso del HDPEb (Tabla 11).

En las curvas DTG se observan una mayor cantidad de pequeños eventos de pérdida de masa en la muestra de la basura (en el intervalo de 100 °C-350 °C) y en valores próximos a los 230 °C se observa un pequeño pico en ambas muestras, debido a interacciones entre el polímero y el catalizador ya que en ausencia del mismo no se detecta este evento.

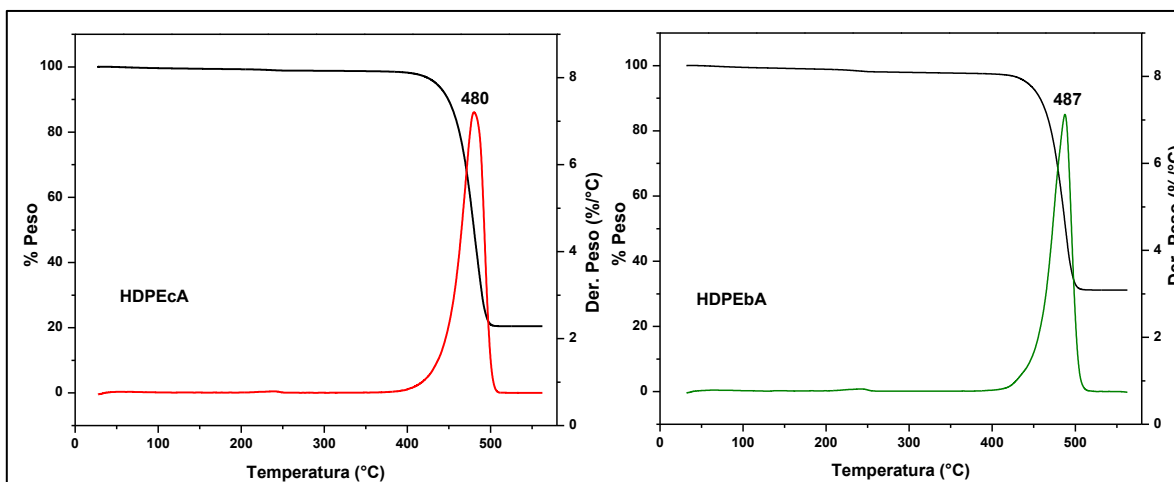


Figura 30. Termogramas de muestras de HDPE con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	Ti (°C)	Tf (°C)	ΔT_{max} (°C)	Tmax (°C)	% Pérdida de peso
HDPEcA	383	505	10	480	80
HDPEbA	406	510	-18	487	69

Tabla 11. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los espectros FTIR de la Figura 31 difieren de ensayos de degradación térmica ya que se registran, en las dos muestras, números de onda asociados a la presencia de hidrocarburos aromáticos (3104 cm^{-1} por estiramiento de los grupos C-H del anillo aromático, picos en 1469 cm^{-1} y 1444 cm^{-1} por vibraciones del esqueleto de carbonos del anillo aromático y flexiones fuera y en el plano de C-H entre los $950\text{- y }670\text{ cm}^{-1}$), además de la identificación de hidrocarburos alifáticos parafínicos y olefínicos. La formación de hidrocarburos aromáticos en el proceso, que comienzan a detectarse a una menor temperatura en el HDPEb, podría ser la causa del aumento en su Tmax.

Respecto a la actividad de la alúmina, los perfiles de las curvas DTG sugieren que sucede un mecanismo en varias etapas:

- En primer lugar, ocurre una etapa a temperaturas ligeramente mayores de 200 °C , que posiblemente lleva a que el polímero sea más propenso a la activación de carbocationes por parte del catalizador.

- Posteriormente, una vez ya alcanzada la zona térmica principal de descomposición el mecanismo se favorece por lo mencionado anteriormente conduciendo a la disminución de las temperaturas iniciales de la degradación,
- Finalmente, con los carbocationes activados el polímero que es parcialmente degradado en la superficie del catalizador puede difundir hacia los poros para craquearse a moléculas más pequeñas [3]. Se propone que la T_{max} de HDPEb es mayor debido a la presencia de aditivos que interfieren en los mecanismos de reacción para alcanzar la velocidad máxima de descomposición, sumado a la temprana formación de aromáticos en el proceso.

Cabe destacar que al comparar la performance entre LPDEc y HDPEc, se observan grandes diferencias ya que el catalizador resulta ser activo en función del tipo de polietileno. Para el caso del polímero de baja densidad los parámetros de temperaturas son similares a las experiencias sin catalizador y se los atribuye al impedimento estérico que presentan las ramificaciones del polímero ya que le impiden difundir hacia los sitios activos internos del catalizador. Si bien las ramificaciones aportan gran número de carbocationes reactivos, los valores de superficie específica y de acidez intermedia contrarresta a dicho efecto positivo. No obstante, para el caso del polietileno alta densidad la interacción con el catalizador se encuentra favorecida por la linealidad, ya que al no presentar ramificaciones puede acceder con mayor facilidad al poro de la alúmina.

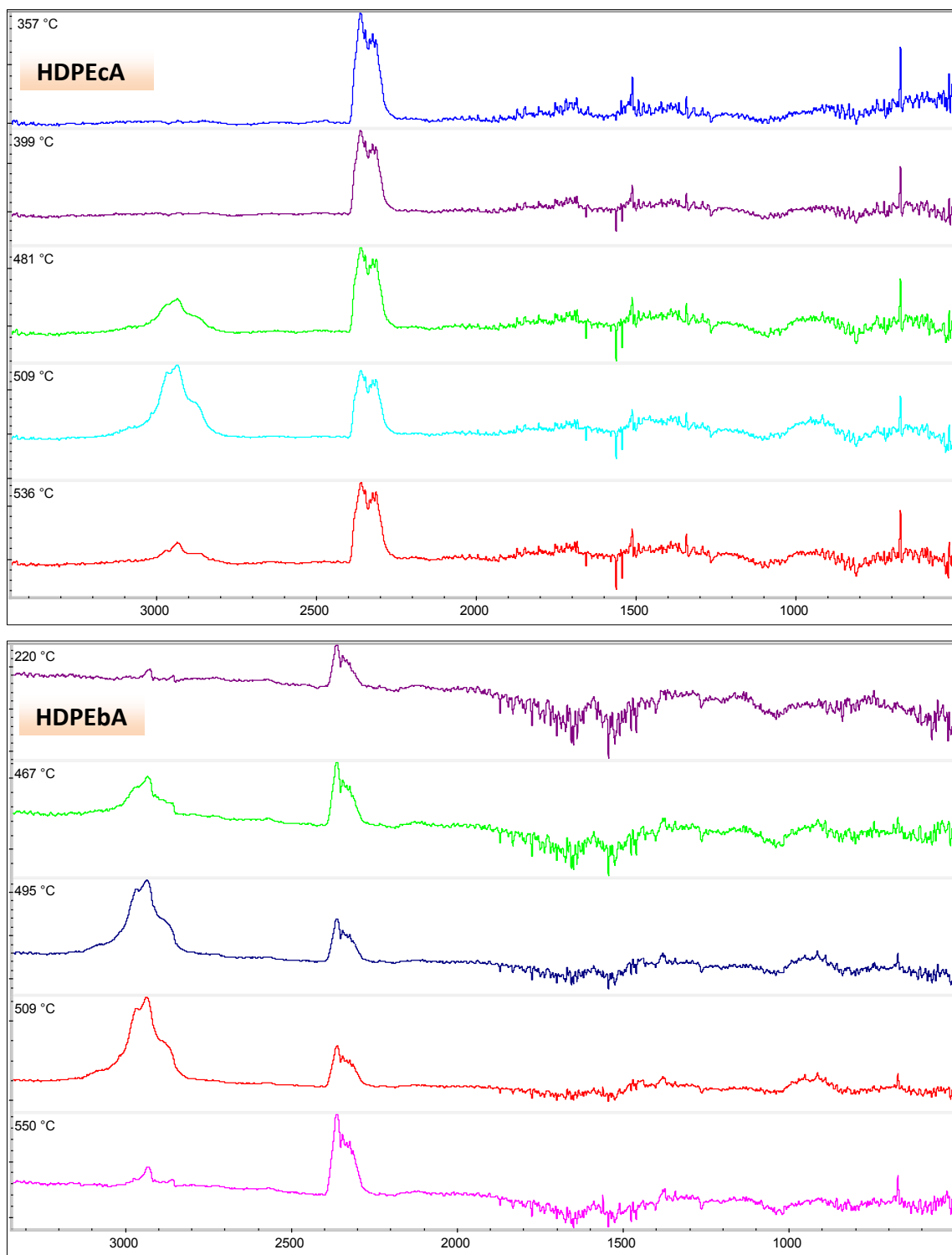


Figura 31. Espectros FTIR de las muestras de HDPE con γ -Al₂O₃

C. ANÁLISIS DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR ZSM-5

En la Tabla 12 se resumen los resultados del análisis TGA. De la comparación con las experiencias sin catalizador se observa que al emplear ZSM-5 disminuyen en gran magnitud las temperaturas iniciales y finales del intervalo de descomposición. Por otro lado, las variaciones de las T_{max} tienen una reducción muy importante, siendo 90 y 54 °C para las muestras HDPEc y HDPEb, respectivamente.

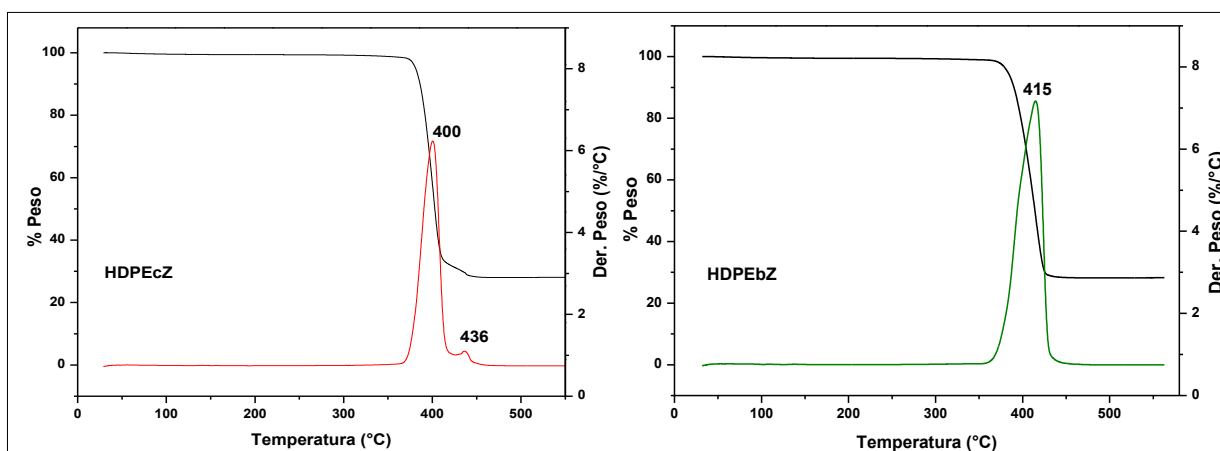


Figura 32. Termogramas de muestras de HDPE con ZSM-5. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores.

Muestra	Ti (°C)	Tf (°C)	ΔT_{max} (°C)	T_{max} (°C)	%Pérdida de peso
HDPEcZ	362	455	90	400	71
HDPEbZ	354	445	54	415	72

Tabla 12. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias con ZSM-5

Por lo que respecta a las curvas DTG de la Figura 33, la forma en la que varía depende del tipo de muestra de HDPE empleada siendo que:

- En la muestra comercial se identifican dos picos definidos uno previo a la T_{max} y otro posterior. En la primera etapa, donde el polímero reacciona con los sitios ácidos superficiales y una vez superada la T_{max} ocurren reacciones de fragmentaciones en el interior de la zeolita tal como propone Mastral y col. [48],

- En la muestra de envase también se identifican dos etapas, pero en este caso previas al máximo de descomposición con intervalos de temperatura de 362-397 °C y 397-415 °C.

De estos resultados puede decirse que la zeolita craquea selectivamente según el origen del polímero y esto puede ser debido a los procesos producción del HDPE que puede presentar arreglos laminares ordenados, menos ordenados y amorfos lo cual podría facilitar/modificar los procesos térmicos [49].

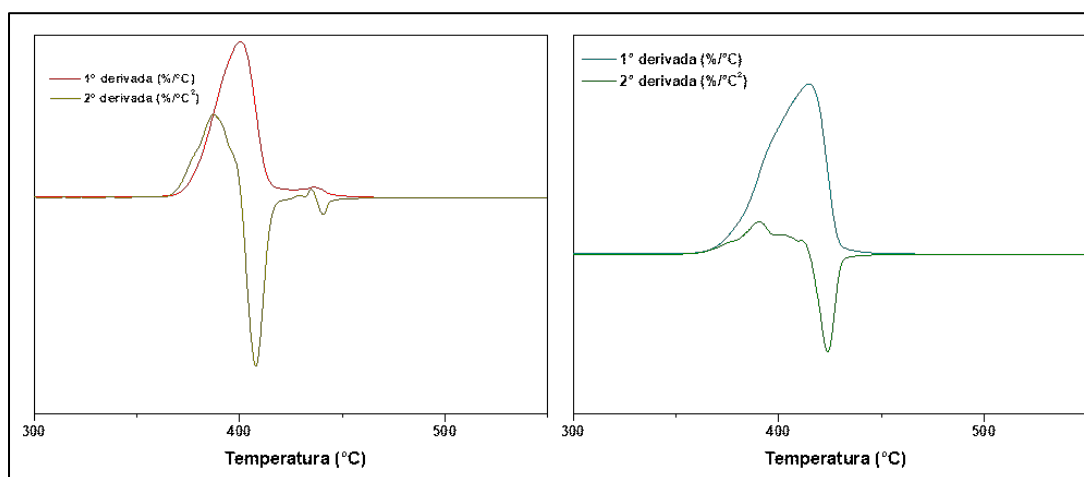


Figura 33. Análisis de los cambios en las derivadas. HDPEc (izquierda) y HDPEb (derecha) con ZSM-5

Los espectros FTIR del proceso de cracking catalítico se observan en la Figura 34. Como se aprecia, los espectros son diferentes de los obtenidos en los ensayos de degradación térmica. Por encima de los 3000 cm^{-1} se detecta la presencia de bandas atribuidas a hidrocarburos aromáticos (3104 cm^{-1} estiramiento C-H del anillo aromático, bandas a 1469 cm^{-1} y 1444 cm^{-1} por vibraciones del esqueleto de carbonos del anillo aromático y flexiones fuera y en el plano de C-H entre los 950- y 670 cm^{-1}), además de la identificación de hidrocarburos alifáticos parafínicos y olefínicos.

Por último, las diferencias estructurales de las muestras de polietileno de baja y alta densidad comerciales con zeolita se evidencian en el parámetro Tmax (LDPEcZ 416 °C vs. HDPEcZ 400 °C) y en la variación de Tmax respecto a la pirolisis térmica (LDPEcZ 70 °C vs. HDPEcZ 90 °C), ya que se observan mayores reducciones cuando el polímero tiene cadenas lineales. Anteriormente, se les atribuyó un efecto negativo a las ramificaciones en LDPE

debido a que en los inicios de la reacción le impiden interaccionar con los sitios activos internos del catalizador, pero la elevada acidez de la zeolita y su gran superficie minimizan a dicho efecto y logra ser activa en ambos casos con mecanismos y selectividades diferentes. Este comportamiento también fue observado por Jael You Lee y col. [25] al analizar el efecto de las propiedades físicas y estructurales de polietileno en el craqueo con zeolitas mesoporosas MFI; los autores concluyen que si se emplean sólidos con carácter ácido y mesoporos, los polietilenos se craquean con perfiles similares independientemente de la forma de sus cadenas .

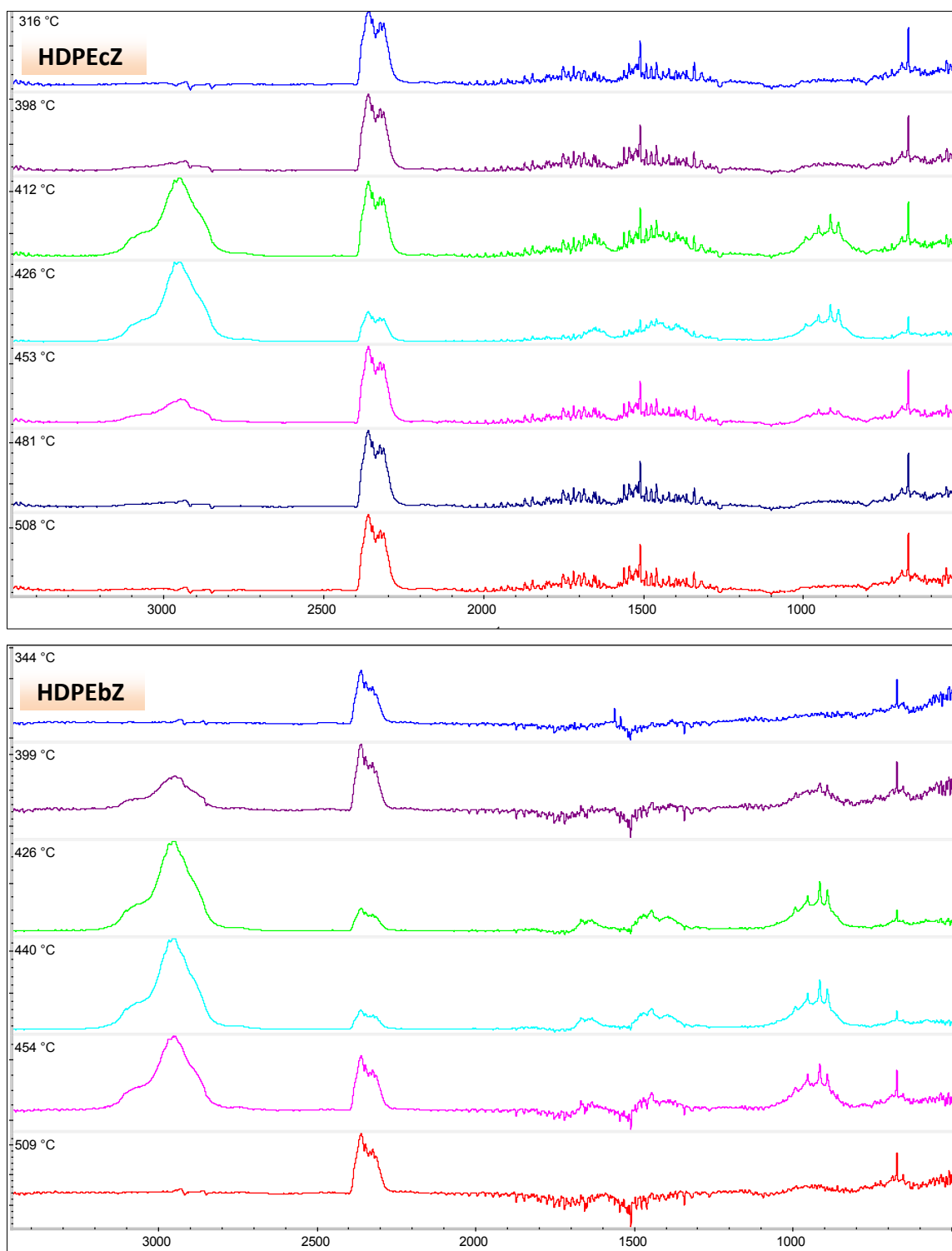


Figura 34. Espectros FTIR de las muestras de HDPE con ZMS-5

D. ANÁLISIS DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR Pt-YAl₂O₃

En la Figura 35 se pueden ver los termogramas del proceso catalítico y se muestra un resumen de principales valores en la Tabla 13. Los resultados indican que el proceso se inicia a temperaturas menores en comparación con la pirólisis térmica. Por otro lado, los polímeros presentan máximos cercanos (HDPEc 457 °C y HDPEb 453 °C) y los ΔT_{\max} son 33 y 16 °C para el comercial y basura, respectivamente.

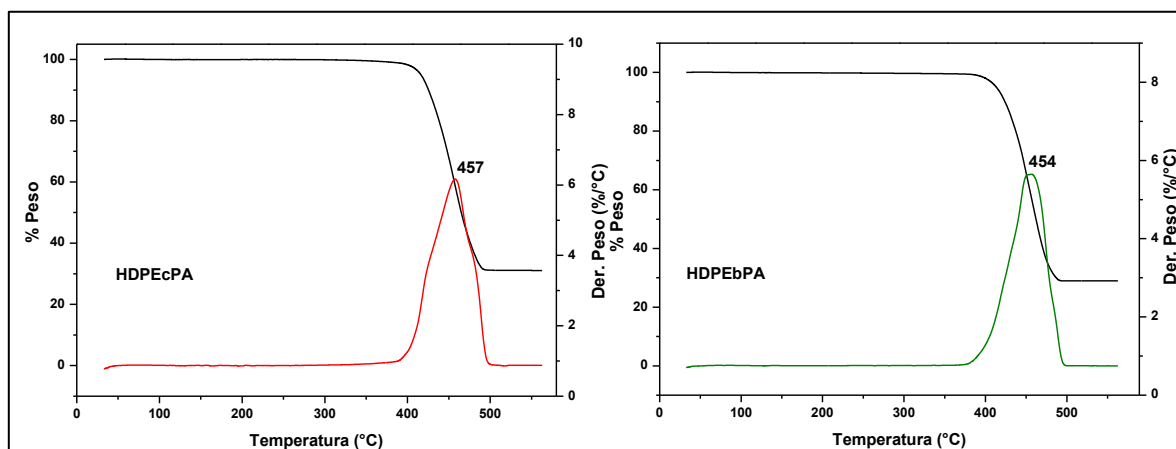


Figura 35. Termogramas de muestras de HDPE con Pt-Al₂O₃. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	Ti (°C)	Tf (°C)	ΔT_{\max} (°C)	Tmax (°C)	% Pérdida de peso
HDPEcPA	341	496	33	457	69
HDPEbPA	362	504	16	454	71

Tabla 13. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias con Pt-YAl₂O₃

Por otra parte, los cambios en las curvas DTG son similares en las primeras etapas del proceso hasta lograr el punto máximo de velocidad de descomposición y se observa además un hombro a los 420 °C en ambos casos. En la muestra comercial el proceso resulta ser más complejo ya que se identifican 2 pasos intermedios entre Tmax y la temperatura final, fenómeno similar al observado en LDPEc con Pt-YAl₂O₃. Esta similitud en el comportamiento permite sugerir que hay una zona de craqueo y posteriormente una zona donde pueden existir diferentes tipos de reacciones.

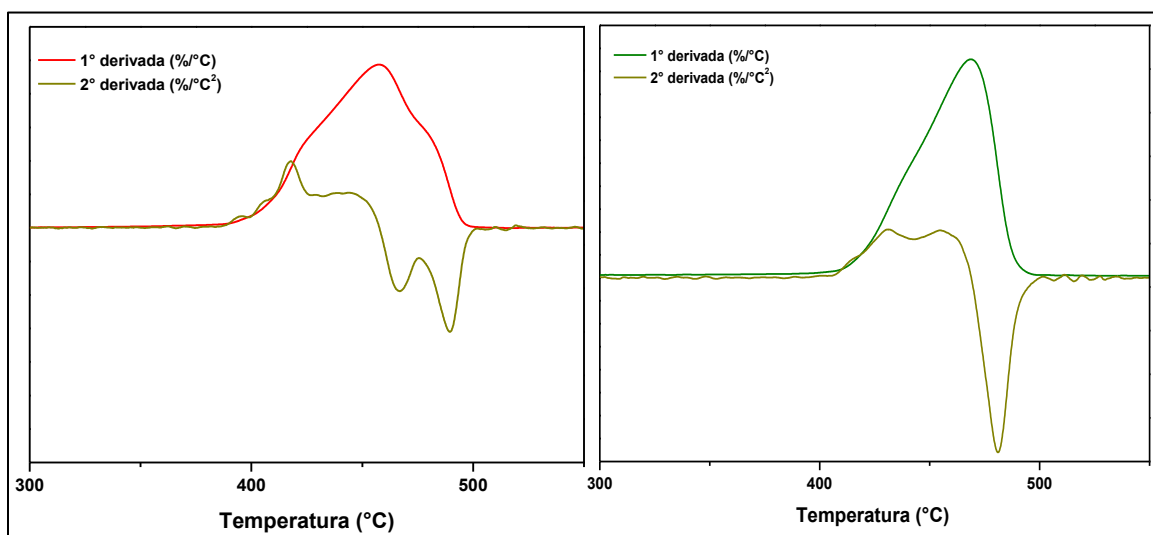


Figura 36. Análisis de los cambios en las derivadas. HDPEc (izquierda) y HDPEb (derecha) con Pt-YAl₂O₃

Los espectros FTIR de la Figura 37 resultan ser similares a las muestras sin catalizador y se identificaron principalmente hidrocarburos alifáticos parafínicos y olefínicos. La ausencia de señales relacionadas con hidrocarburos aromáticos (zona por encima de 3000 cm^{-1}) pone en evidencia que para este tipo de muestras la totalidad de número de sitios ácidos del sólido y el valor de superficie específica son determinantes para la formación de dichos productos.

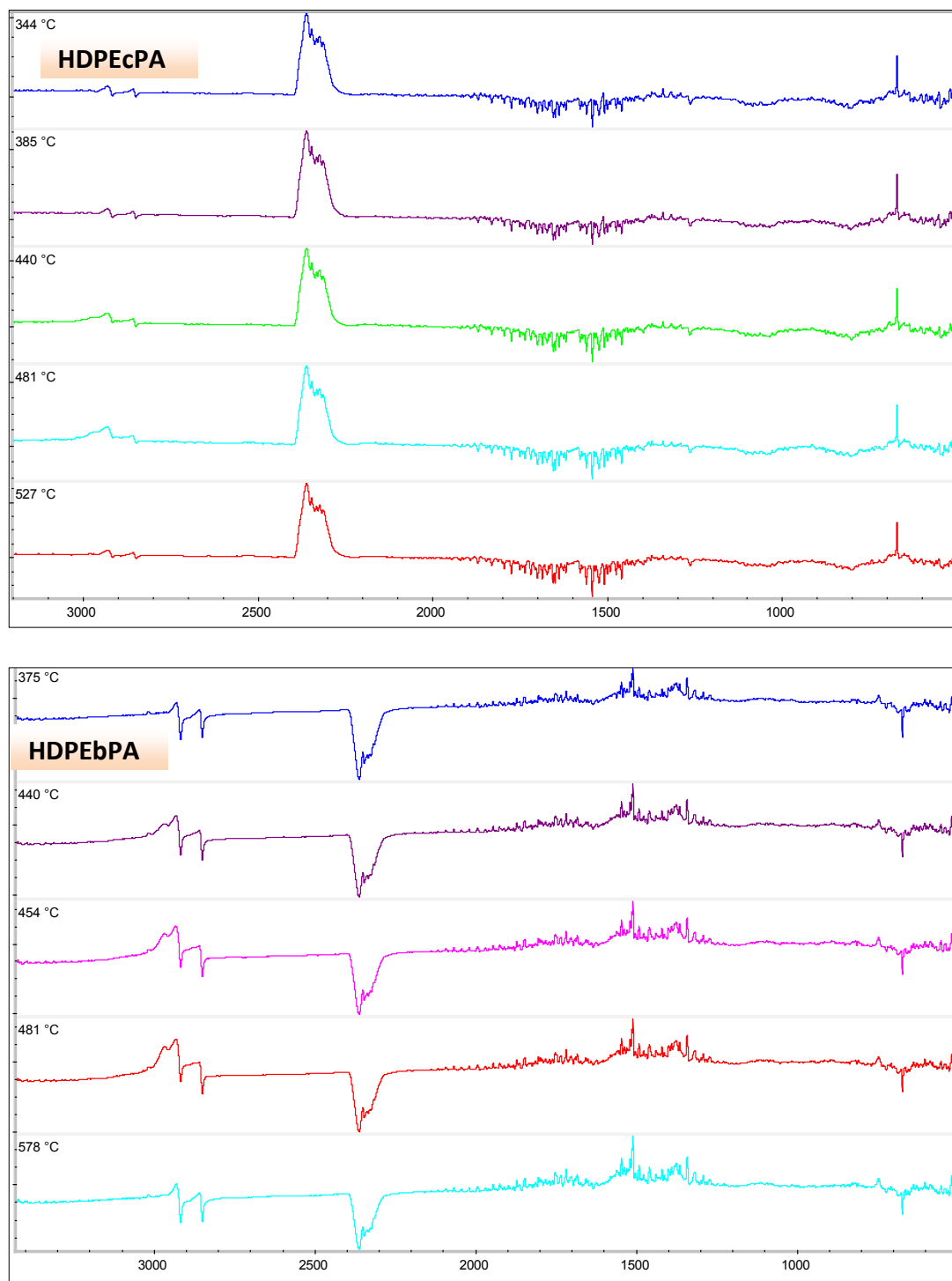


Figura 37. Espectros FTIR de las muestras de HDPE con Pt-Al₂O₃

Por lo que se refiere a la actividad catalítica, no resultan ser tan marcadas las diferencias entre los perfiles de las muestras ya que en ambos casos disminuyen las T_i , 73 °C la muestra comercial y 46 °C la basura. Como se mencionó las T_{max} son menores

siguiendo la misma tendencia que la Ti en cuanto al orden y finalmente las Tf en el HDPEc es igual y 10 °C mayor en la muestra HDPEb. En función de los resultados obtenidos y considerando las propiedades del polímero y sabiendo que la linealidad de sus cadenas determinan la vía por la cual es craqueada podría suponerse que sólo la vía marcada en la Figura 38 es la que se produce.

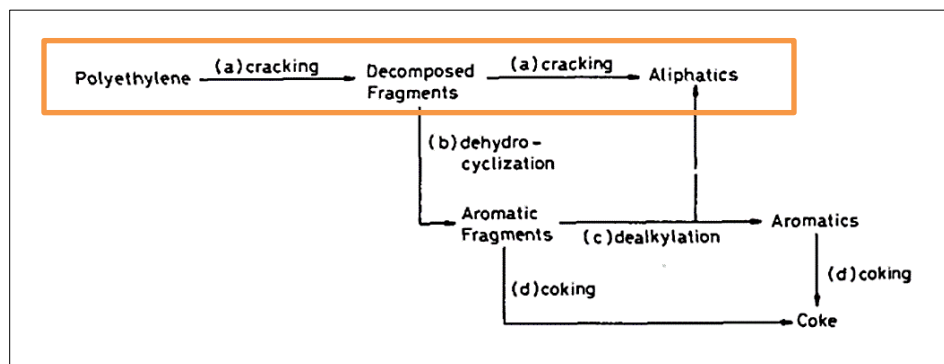


Figura 39. Posible mecanismo de craqueo de HDPE en presencia de Pt-Al₂O₃ adaptado de Uemichi y col [44]

RESUMEN DE RESULTADOS

- La pirólisis térmica de HDPE evidencia la presencia de aditivos y colorantes (también observado por SEM) en la muestra de HDPE proveniente de un envase de shampoo, resultando en una Ti menor respecto a la muestra comercial. Mediante el análisis de la corriente gaseosa se puede concluir que el mecanismo aleatorio de degradación no involucra la formación de hidrocarburos aromáticos.
- El sólido alúmina favorece la formación de hidrocarburos aromáticos en las muestras, pero aumenta la Tmax en la muestr HDPEb, sugiriendo que su actividad depende de las propiedades del polímero empleando diferentes vías de craqueo.
- La zeolita disminuye notablemente las Ti y las Tmax en comparación con la pirólisis térmica y con las Ti de los otros sólidos, y es más eficiente el proceso en términos de requerimientos energéticos en la muestra comercial. Las señales identificadas por FTIR son muy intensas evidenciando gran formación de aromáticos.
- El catalizador bifuncional Pt-γAl₂O₃ disminuye las Ti en las muestras y las Tmax son similares, pero las curvas DTG sugieren que el mecanismo depende de la naturaleza de

la muestra de polietileno de alta densidad. Finalmente, no se observa formación de aromáticos y los espectros son muy similares a las condiciones sin catalizador.

🧩 Ahora bien, quedan por responder las siguientes preguntas:

¿A qué se deben las diferencias en las actividades catalíticas cuando se emplea PE de alta o baja densidad?

Haciendo una comparación entre los perfiles obtenidos con las muestras comerciales se observa que en la condición de pirolisis térmica sólo se forman hidrocarburos aromáticos con polietileno de baja densidad, y posiblemente sea porque se pueden activar carbocationes en sus ramificaciones haciendolos más activos.

Respecto a los sólidos, resultó ser determinante las diferencias respecto a la voluminosidad de los intermediarios generados ya que, si bien las ramificaciones hacen que el LDPEc sea más propenso a la activación de carbocationes por parte de los catalizadores, dicho efecto se ve contrarrestado por el proceso de difusión e ingreso de los oligómeros hacia los poros. Debido a que la zeolita posee elevada acidez y área superficial, esos efectos se minimizan al ser muy activa su superficie, pero disminuye más la T_{max} en HDPEc. Por lo tanto, se puede concluir que los procesos de craqueo son más eficientes (en términos de T_{max} y ΔT_{max}) cuando se emplean sólidos con elevada acidez y cuando el polietileno presenta cadena lineales.

¿A qué se deben las diferencias en las actividades catalíticas cuando se emplea PE comerciales o provenientes de residuos domiciliarios?

En comparación con las resinas poliméricas puras, los resultados experimentales muestran que las actividades de todos los sólidos variaron al craquear polímeros plásticos provenientes de residuos. Este comportamiento se ha asociado principalmente con la desactivación de centros catalíticos provocada por la presencia de elementos extraños en el polímero original como aditivos, colorantes, pigmentos, estabilizadores, etc. Como así también pequeñas proporciones de otros materiales poliméricos que no se separan completamente en el proceso de recuperación.

5.1.2.3 Análisis de muestras de Poliestireno

A. ANÁLISIS DE LA PIROLISIS TÉRMICA

La Figura 40 muestra los termogramas del proceso de degradación térmica del PS. En primer término, recordemos las diferencias en el tipo de estructura y en las propiedades que poseen el tipo cristal o expandido. El primero, es completamente atáctico y los grupos fenilo se distribuyen a uno u otro lado de la cadena central, sin ningún orden particular y debido a eso es un polímero completamente amorfo. El segundo, es celular y rígido fabricado a partir del moldeo de perlas pre-expandidas de poliestireno expandible o uno de sus co-polímeros y presenta una estructura celular cerrada y rellena de aire [2]. Las diferencias entre dichas muestras fueron expuestas anteriormente en el análisis por DSC.

No se observan grandes diferencias en las Tmax, pero para el caso de la muestra PSb la temperaturas iniciales y finales son mayores, 50 °C y 11 °C, respectivamente; esto podría deberse a las propiedades que se le confieren al polímero en el procesamiento para cumplir con los estándares de poliestireno expandido (ligeros y muy resistentes a la vez) [17]. Por otro lado, analizando las curvas DTG se puede observar que las muestras se descomponen en una etapa principal y tienen un pequeño evento de pérdida de masa entre los 250-270 °C.

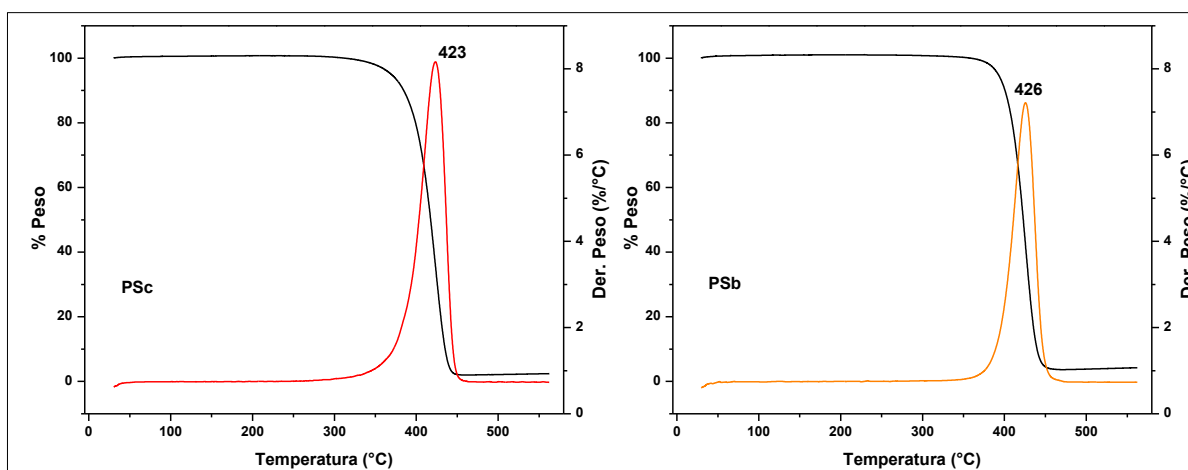


Figura 40. Termogramas de muestras de PS sin catalizador. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)	% Pérdida de peso
PSc	300	452	423	98
PSb	350	463	426	96

Tabla 14. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias sin catalizador

En los espectros FTIR (Figura 41) se detectan por encima de los 3000 cm^{-1} una banda con dos máximos a 3080 y 3030 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de estiramiento CH de aromáticos. Entre 2800 y 3000 cm^{-1} se observan dos bandas, una a 2927 y otra a 2860 cm^{-1} , las cuales son atribuidas a las vibraciones -CH₂- alifáticos. La zona de 1400 a 1700 cm^{-1} no se encuentra bien definida por interferencias del carrier y entre los 650 y 1000 cm^{-1} se aprecian bandas a 984 y 920 cm^{-1} adjudicadas a vibraciones -CH=CH₂ y a 773 y 695 cm^{-1} que se corresponden con benceno sustituido. Estos resultados también fueron observados por Marcilla y col. [50] y Wu y col. [23] quienes estudiaron mediante TGA/FTIR la pirólisis térmica de PS.

La pirólisis térmica de PS ha sido ampliamente estudiada y al igual que la mayoría de las poliolefinas sigue un mecanismo radicalario, donde las reacciones de iniciación, propagación y terminación son las reacciones más relevantes. Para el caso del PS el mecanismo que se propone para la formación de estireno es el de escisión final de cadena (*unzipping*) donde el polímero se fragmenta desde el extremo de la cadena liberando sucesivamente pequeñas moléculas insaturadas (monómero) y otros radicales libres terminales [51]. La gran estabilidad del anillo aromático inhibe las reacciones de hidrogenación que conducen a la formación de parafinas y olefinas [52].

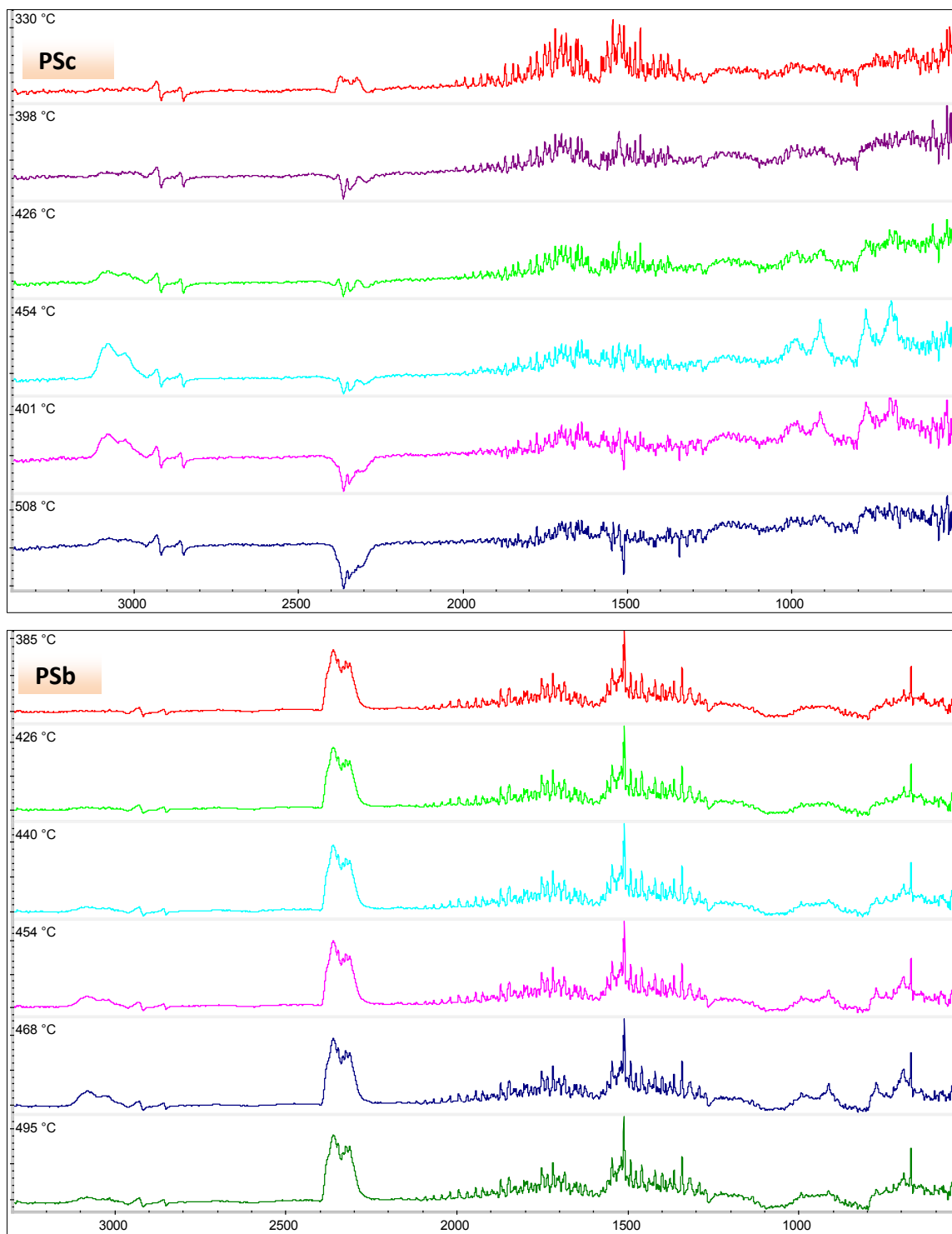


Figura 41. Espectros FTIR de las muestras de PS sin catalizador

B. ANÁLISIS DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR γ -Al₂O₃

La comparación entre los termogramas entre las experiencias sin catalizador y con este sólido (Figura 42) permite observar que la T_i es similar para PSc y se reduce 29 °C en PSb, y que en ambas muestras las T_{max} aumentan casi en la misma magnitud. Además, se pueden apreciar en la muestra comercial una mayor cantidad de pequeños eventos de pérdida de masa a partir de los 200 °C respecto a PSb. Las diferencias de peso observadas podrían indicar que la alúmina no es capaz de destruir a los aditivos presentes en PSb.

Las diferencias en las reducciones en las T_i podrían indicar que el polímero poliestireno expandido es más propenso al ataque del catalizador en los inicios del proceso, debido a que el oxígeno presente en la estructura de EPS tiende a la generación de radicales libres que se disocian antes que cualquier otra parte de la cadena, provocando defectos químicos termolábiles que desestabilizan la cadena polimérica. Dichos defectos se caracterizan por la presencia de enlaces covalentes que resultan ser débiles que los de la cadena principal, y al someterlos al calor se produce la disociación.

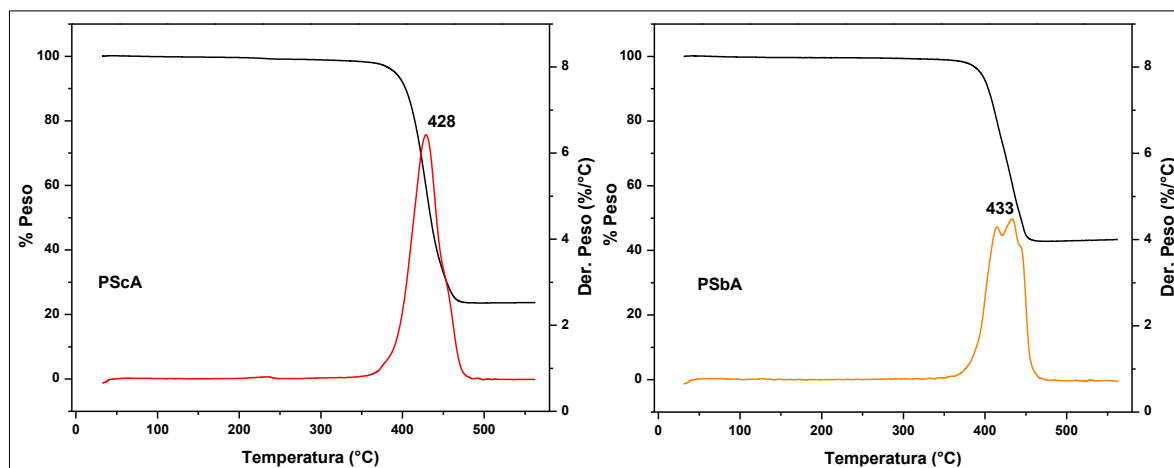


Figura 42. Termogramas de muestras de PS con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	T_i (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	T_{max} (°C)	% Pérdida de peso
PScA	301	476	-5	428	76
PSbA	321	463	-6	433	56

Tabla 15. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Las curvas DTG de la Figura 43 indican que la actividad catalítica de la alúmina depende del tipo de PS y de que cierta forma el proceso de craqueo catalítico no es eficiente en términos requerimientos energéticos ya que las Tmax aumentan. En la muestra PSc se observa que el máximo es alcanzado en un sólo paso y luego suceden dos pasos hasta lograr la temperatura final; mientras que en la muestra PSb la forma del pico no es uniforme y se presentan tres eventos bien marcados a 412 °C, 433 °C (Tmax) y 445 °C.

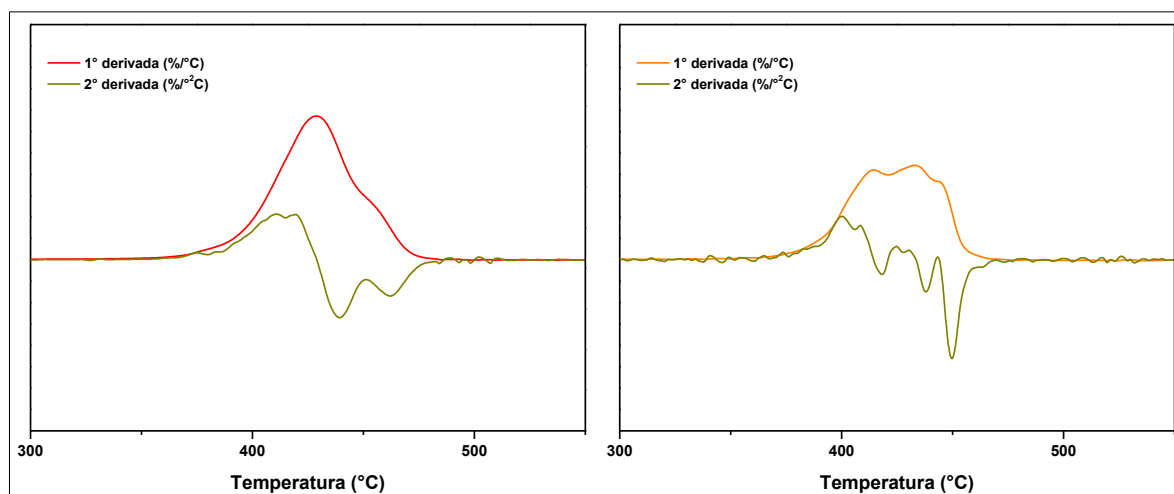


Figura 43. Análisis de los cambios en las derivadas. PScA (izquierda) y PSbA (derecha)

En los espectros FTIR de la figura 44 se identifican señales asociadas a hidrocarburos aromáticos y el perfil es muy similar a las condiciones sin catalizador; se identificaron enlaces de estiramientos $=CH_2$, $-C=C-$ y $-C=CH_2$ atribuidos a la presencia de alquenos y las bandas de estiramientos de Ph-H asociados a benceno.

El craqueo depende fuertemente de las características del sólido y en este caso la etapa de protonación del anillo (inicia con el ataque electrofílico en los anillos por protones), se relaciona directamente con fuerza ácida del catalizador [53]. En este sentido, el efecto de la acidez de la alúmina se ve reflejado en la disminución de la Ti en la muestra PSb pero el aumento en las Tmax indican que los pasos intermedios son los que no suceden con una rápida velocidad de reacción desplazando el máximo a mayores temperaturas. Por otro lado, otra etapa de gran importancia es el ingreso del polímero craqueado en los poros y debido a que las moléculas de PS son muy grandes por presencia del grupo fenilo,

requieren de la acción de la temperatura y migraciones de los carbocationes para poder fragmentarse en oligómeros que sean capaces de entrar a los poros donde suceden las reacciones secundarias (oligomerizaciones y transferencias de hidrogeno) [54].

Finalmente, teniendo en cuenta que los polímeros poseen estructuras distintas, la disponibilidad de sus anillos para activar sus carbocationes podría ser distinta, y esto se puede ver claramente en las diferencias encontradas en las curvas DTG y en los parámetros de temperatura estudiados.

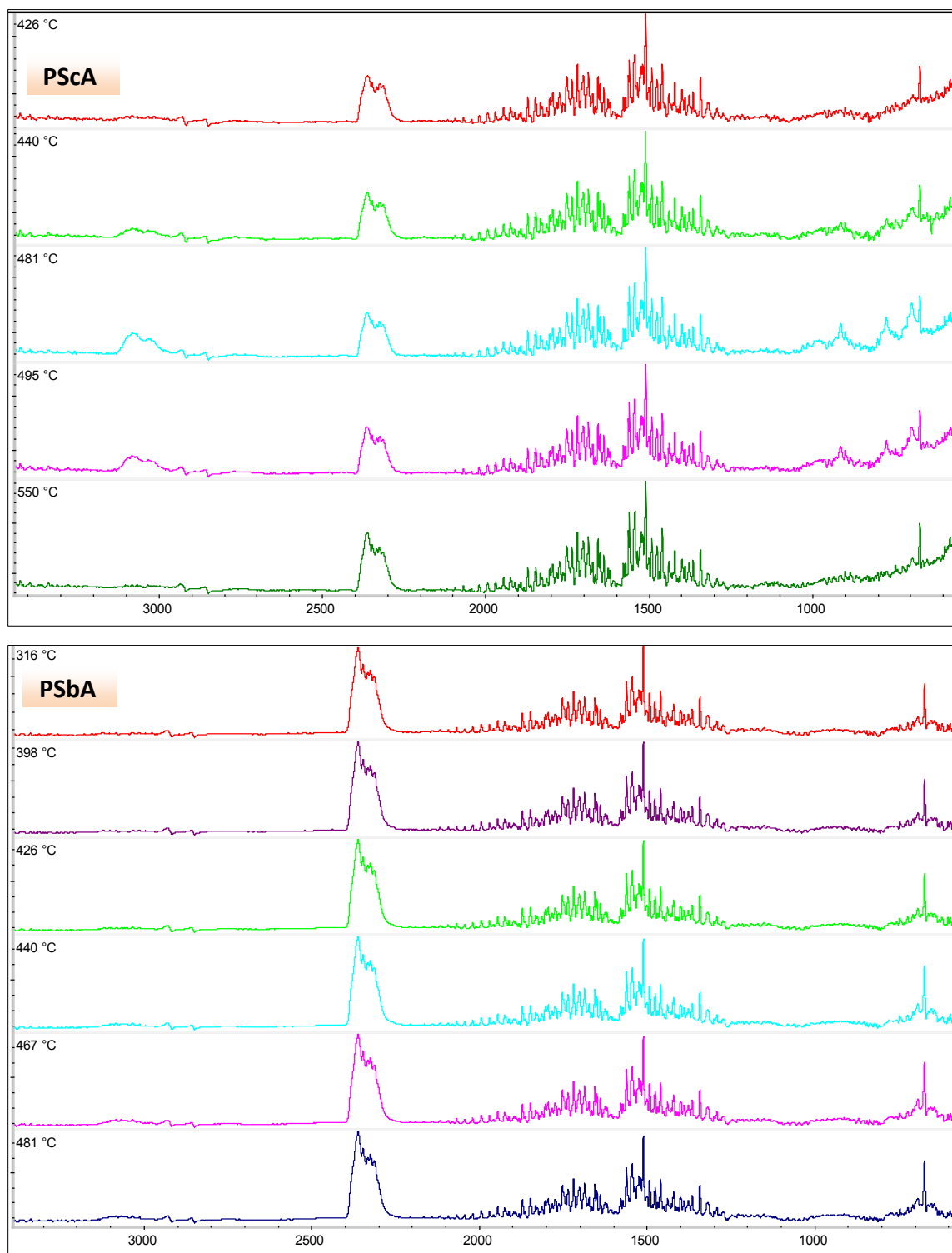


Figura 44. Espectros FTIR de las muestras de PS con γ - Al_2O_3

C. ANÁLISIS DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR ZSM-5

La Figura 45 muestra los termogramas PS-ZSM-5, apreciándose en la Tabla 16, los resultados más destacados. Se observa por un lado, un aumento de la T_i en el PScZ de 8 °C y una disminución de 13 °C en la muestra PSbZ, mientras que las temperaturas finales son del mismo orden respecto al proceso térmico. Las muestras coinciden en las temperaturas donde la velocidad de descomposición es máxima (442 °C) y resultan ser casi 20 °C superiores respecto a la condición sin catalizador. Las diferencias en las reducciones en las T_i podrían asociarse a lo que se mencionó anteriormente con el sólido alúmina y la relación de la estructura del poliestireno expandido.

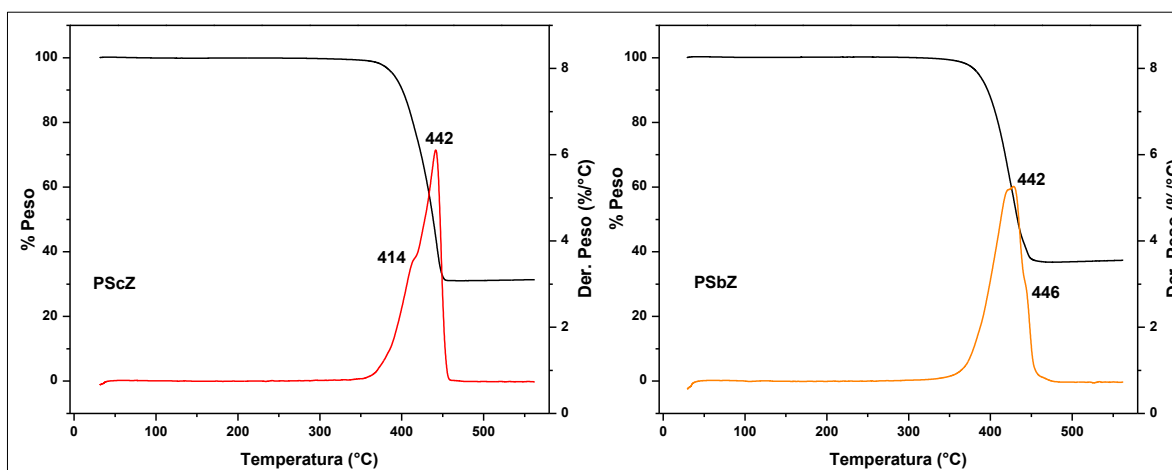


Figura 45. Termogramas de muestras de PS con ZSM-5. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	T_i (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	T_{max} (°C)	% Pérdida de peso
PScZ	308	458	-19	442	69
PSbZ	337	462	-19	442	63

Tabla 16. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias con ZSM-5

Si bien la T_{max} se encuentra ubicada en la misma posición, la definición de los picos resulta ser diferente como se muestra en la Figura 46. Las formas de las curvas DTG señalan que las reacciones que suceden en presencia de la zeolita varían en función del tipo de PS empleado, ya que en PSc se observa un hombro a 414 °C y en PSb a 446 °C.

Los máximos ubicados a mayores temperaturas respecto a la pirolisis térmica podrían indicar que la zeolita interviene eficientemente en los primeros pasos del craqueo ya que disminuyen las Ti.

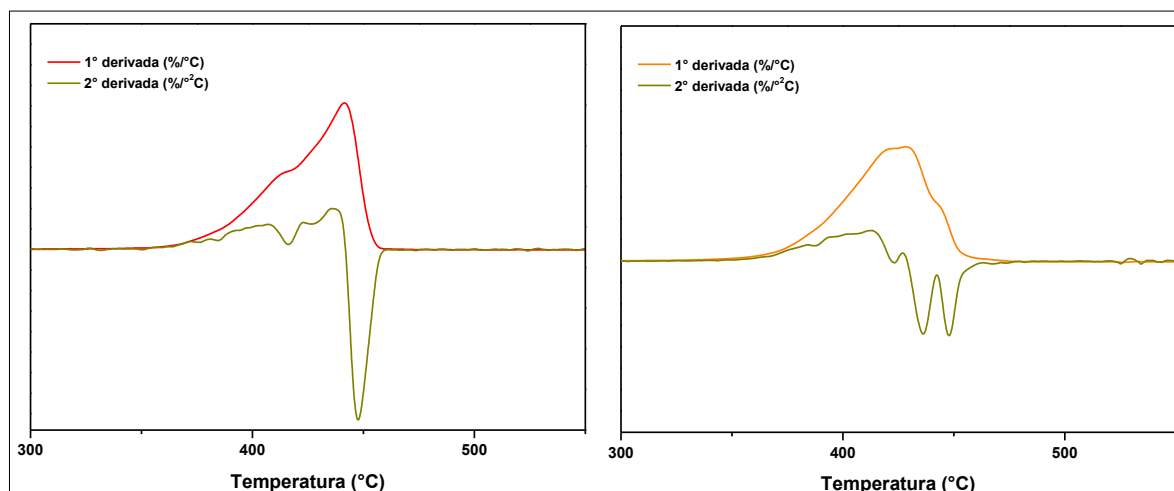


Figura 46. Análisis de los cambios en las derivadas. PScZ (izquierda) y PSbZ(derecha)

Muneer y col. [55] observaron que la iniciación de la degradación catalítica de PS tiene lugar en la superficie externa o en los poros más expuestos del catalizador ya que la molécula de PS es demasiado grande (al igual que todos los intermediarios de la reacciones) para poder difundir hacia los sitios internos. Los fragmentos parcialmente degradados con el tamaño apropiado podrán difundir hacia el interior de la zeolita donde se produce mayores fragmentaciones y formación de productos más livianos [56]. A continuación, se muestran las principales rutas craqueo en presencia de catalizadores ácidos que suceden con conjunto con la degradación térmica de PS a estireno:

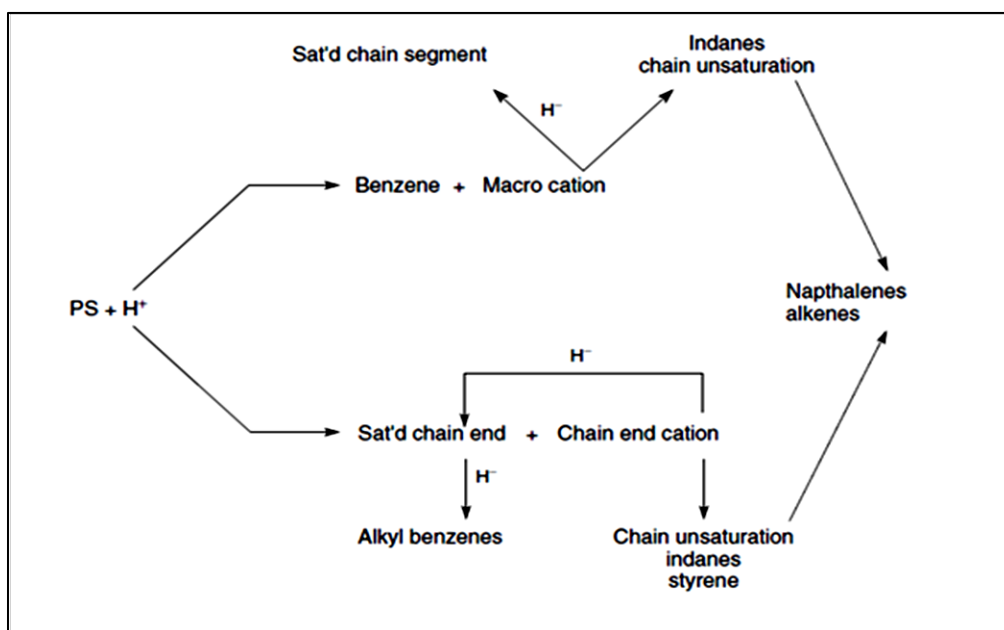


Figura 47. Reacciones principales del craqueo con catalizadores ácidos. Adaptado de Jonh y Kamisky [53]

El mecanismo de reacción indica que la interacción PS con un sitio ácido (H^+) da lugar a la formación de benceno. Su formación se da principalmente al protonar los anillos más expuestos de las cadenas poliméricas, mientras que formación de otros productos (etilbenceno, indanos, entre otros) es más dificultosa porque al poseer intermediarios muy voluminosos su ingreso a los poros se encuentra limitado por sus tamaños, sumado a que requieren de rearrreglos de macrocationes, abstracción de hidruros o sucesivas protonaciones que se da en el poro de los catalizadores. Puente y Sedran [36] estudiaron la actividad catalítica de sólidos ácidos y observaron que según las propiedades de los mismos algunas rutas se pueden favorecer y en consecuencia las distribuciones de los productos resultan diferentes.

La elevada área y acidez de la zeolita empleada actúan en conjunto logrando una disminución en las Ti pero debido a su naturaleza microporosa los pasos intermedios de la reacción se encuentran limitados por su pequeño tamaño de poro, siendo que se requiere de mayores fragmentaciones (logradas con el aumento de la temperatura) en las cadenas de poliestireno para que puedan ingresar a dichos poros. Williams y col. [57] evaluaron la actividad catalítica de Y-zeolitas y ZSM-5 mencionan que la diferencia en el tamaño de los poros le confieren diferente selectividad, debido a que el poro más pequeño restringe el

tamaño de los hidrocarburos que ingresan a los sitios internos del catalizador y que luego pueden sufrir reacciones de reformado y craqueo catalítico.

Finalmente, cabe destacar que el craqueo catalítico de poliestireno procede mediante una combinación muy compleja de diferente tipo de reacciones resultando en procesos más extensos hasta que logren la T_{max} .

En los espectros FTIR de la Figura 48 se identifican señales asociadas a hidrocarburos aromáticos.

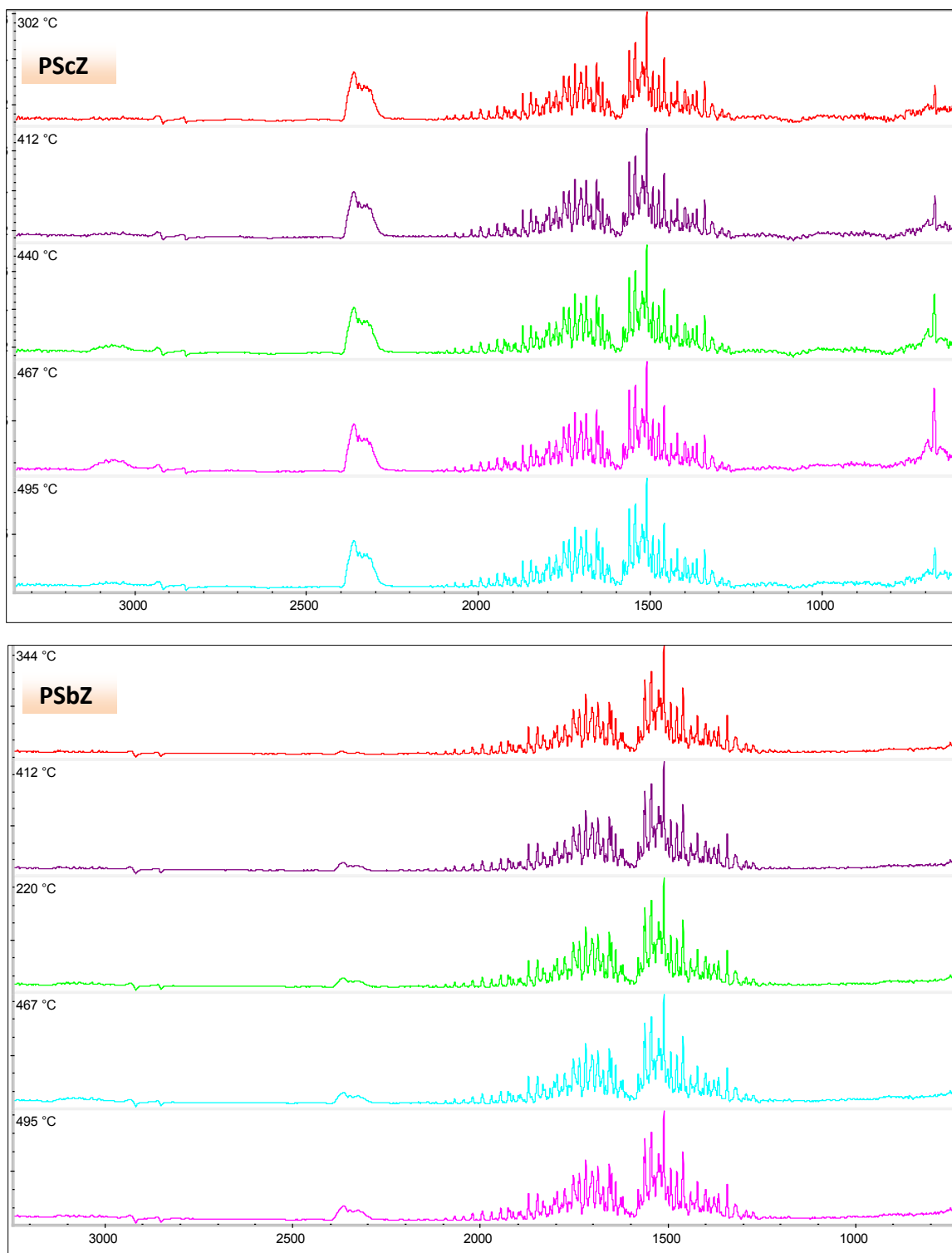


Figura 48. Espectros FTIR de las muestras de PS con ZMS-5

D. ANÁLISIS DEL CRACKING CATALÍTICO – CATALIZADOR Pt-YAl₂O₃

A partir de los termogramas de la Figura 49 y los resultados expuestos en la Tabla 17 se puede observar que las Ti del proceso disminuyen al emplear este catalizador bifuncional (PSc 5 °C y PSb 50 °C) pero las temperaturas finales siguen la misma tendencia de ser mayor la del PSc que el PSb. Al igual que con los otros sólidos se observa mayor disminución de TI en la muestra PSb, concluyendo de esta forma que las características mencionadas del EPS junto con el empleo de catalizadores determinan en comportamiento de la Ti.

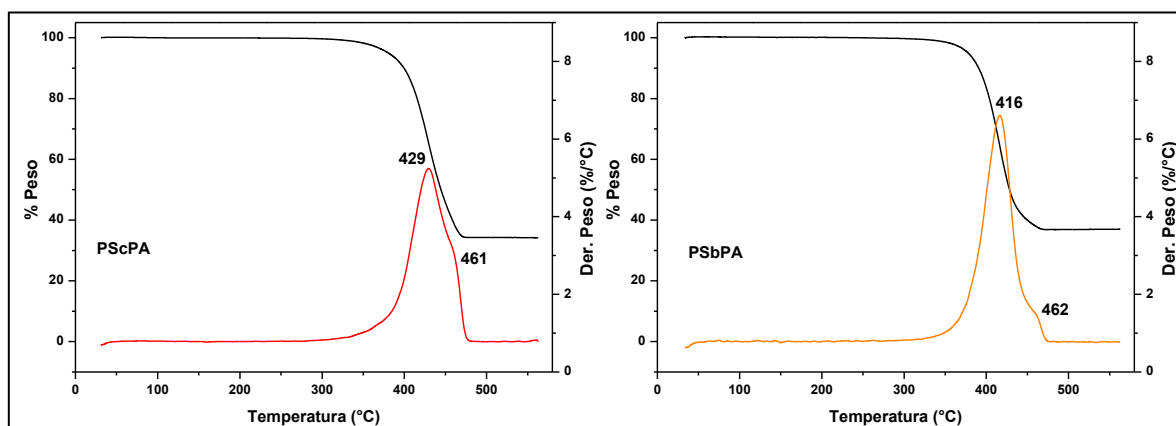


Figura 49. Termogramas de muestras de PS con Pt-Al₂O₃. Las curvas en negro corresponden a los termogramas TGA y los gráficos de la primera derivada se muestran en colores

Muestra	Ti (°C)	Tf (°C)	ΔT (°C)	Tmax (°C)	% Pérdida de peso
PScPA	295	478	-6	429	66
PSbPA	300	468	10	416	63

Tabla 17. Análisis de los termogramas TGA y DTG de las experiencias con Pt-Al₂O₃

En la Figura 50 pueden verse las curvas DTG y se observa que las formas de las curvas son similares con una única etapa hasta alcanzar Tmax y luego de este punto se identifica la presencia de un hombro a 461 °C en ambas muestras indicando 2 etapas intermedias. Por otro lado, los resultados de la variación de Tmax con respecto a la pirólisis térmica muestran un aumento de 6 °C en PSc y una reducción de 10 °C en PSb. Asimismo, se observa que la actividad catalítica varía en función del tipo de poliestireno empleado.

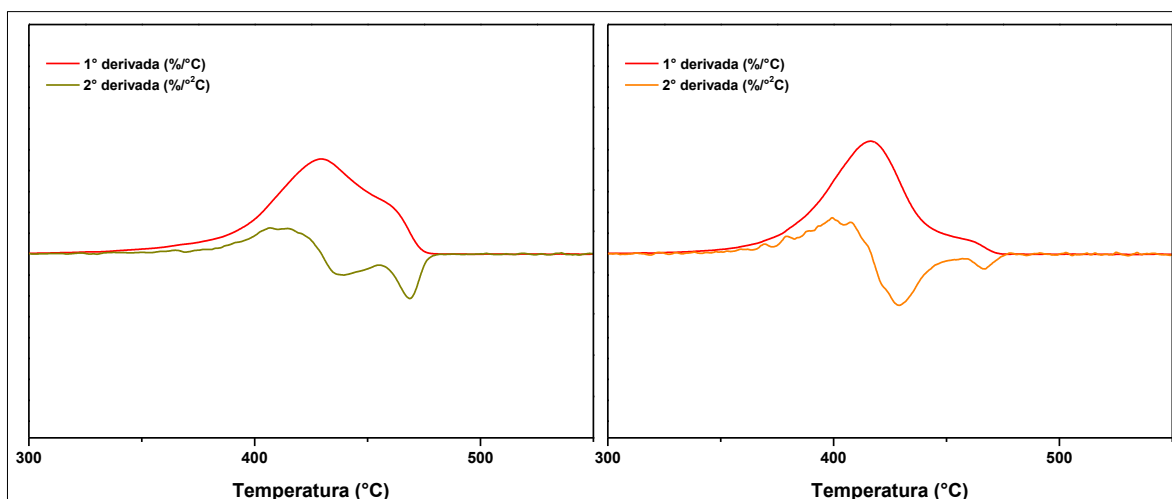


Figura 50. Análisis de los cambios en las derivadas. PScPA (izquierda) y PSbPA (derecha)

Los espectros FTIR (Figura 51) se identifican señales asociadas a hidrocarburos aromáticos no se aprecian diferencias frente a las condiciones sin catalizador.

En comparación los sólidos alúmina y zeolita, el evento de craqueo catalítico con Pt- γ Al₂O₃ comienza a menores temperaturas. Esto podría estar atribuido a los motivos que se mencionan a continuación:

- La naturaleza bifuncional le confiere al sistema catalítico la acción conjunta de múltiples reacciones,
- Al aumentar el poder catalítico de reacciones del tipo hidro(des)genaciones por parte del Pt se aumenta la posibilidad de formación de oligómeros de menor peso molecular y con una estructura compatible con el tamaño de los sitios internos del catalizador, reduciendo la producción de estireno (que se observa en la pirolisis térmica) y aumentando la selectividad hacia otro tipo de hidrocarburos aromáticos de un anillo o policíclicos [57].
- El catalizador posee un tamaño de poro 10 y 2 veces más grande que el de la zeolita y alúmina, respectivamente. Esta diferencia resulta ser determinante para la activación de la pirolisis catalítica a menores temperaturas, ya que el sistema no se encuentra muy restringido por el número de fragmentaciones que deben sufrir las cadenas de poliestireno para que puedan difundir hacia los poros. Esto se traduce en menor aporte energético (temperatura) dando lugar al inicio del proceso a menores temperaturas.

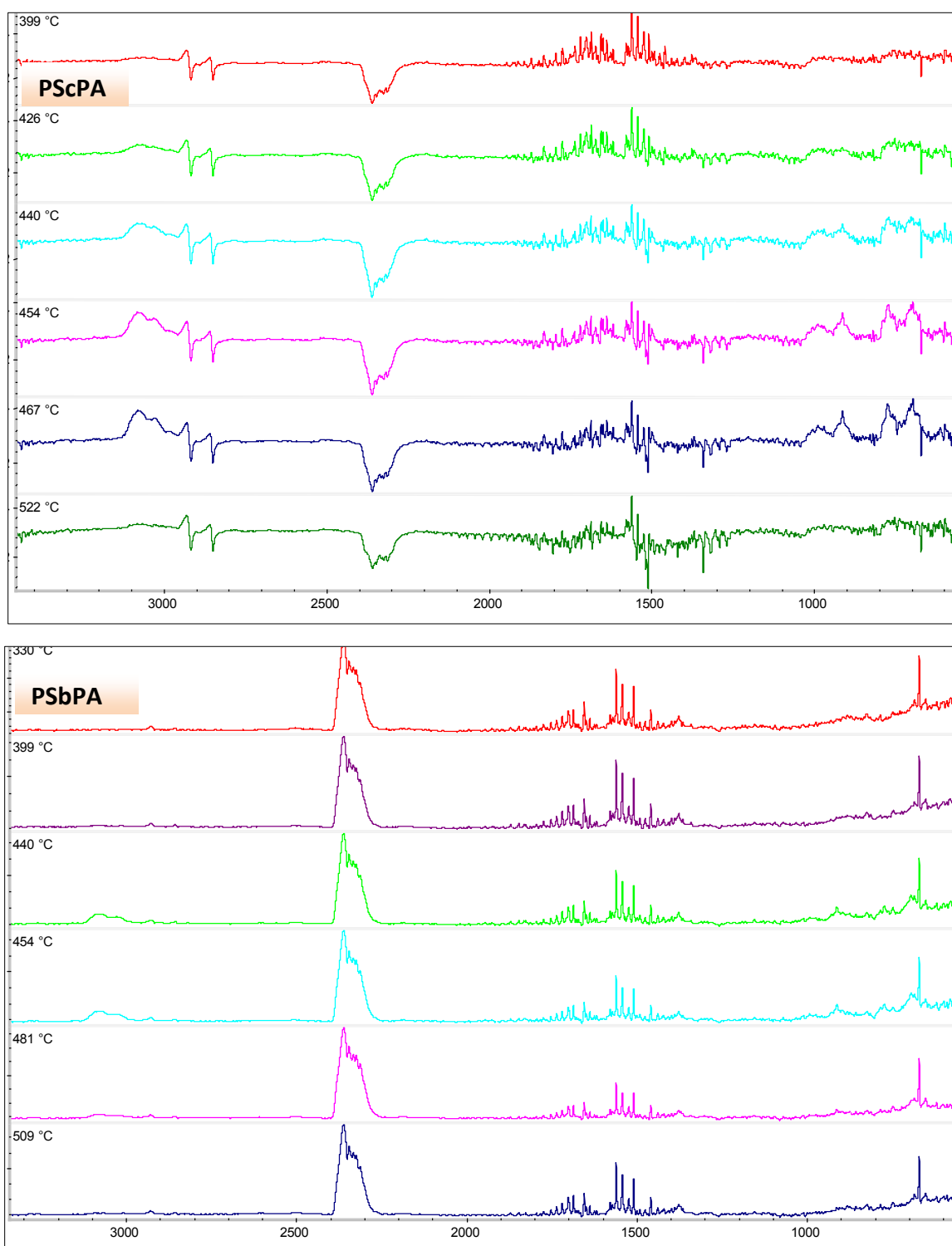


Figura 51. Espectros FTIR de las muestras de PS con Pt-Al₂O₃

RESUMEN DE RESULTADOS

El origen del poliestireno fue determinante en los perfiles de craqueos obtenidos. La estructura del poliestireno expandido y la acción conjunta de formación de radicales libres, determinaron la reactividad del mismo resultando en ser más activo frente al accionar de los catalizadores.

En la pirólisis térmica las muestras de PS se detectan bandas a 695, 772 y 3080 cm^{-1} las cuales son asignadas a estireno por distintos autores [23], [50], [58]. Dichas bandas aumentan su intensidad al emplear catalizadores, concluyendo de esta forma que los mismos facilitan la ruptura de oligómeros que no han sido craqueados térmicamente. Es probable que exista formación de benceno y otros aromáticos monosustituídos, tales como etilbenceno, tolueno, pero por la técnica FTIR es imposible distinguir.

Resulta interesante analizar los aumentos en las Tmax, *¿Por qué aumentan cuando se emplean sólidos ácidos?*

Anteriormente se ha mencionado que los intermediarios que se generan se encuentran impedidos estéricamente para acceder a los poros de los sólidos (aumentando de esta forma la Tmax) pero que el efecto de la acidez del catalizador y la superficie se ve reflejado en las disminuciones en las Ti y en la formación de benceno ya que al ser ácido puede protonar a los anillos más expuestos [58]. Esto que se menciona se observa claramente al comparar los espectros FTIR de la zona entre 600 y 1000 cm^{-1} a 460 °C en ausencia y presencia de ZSM-5 como se muestra en la siguiente Figura:

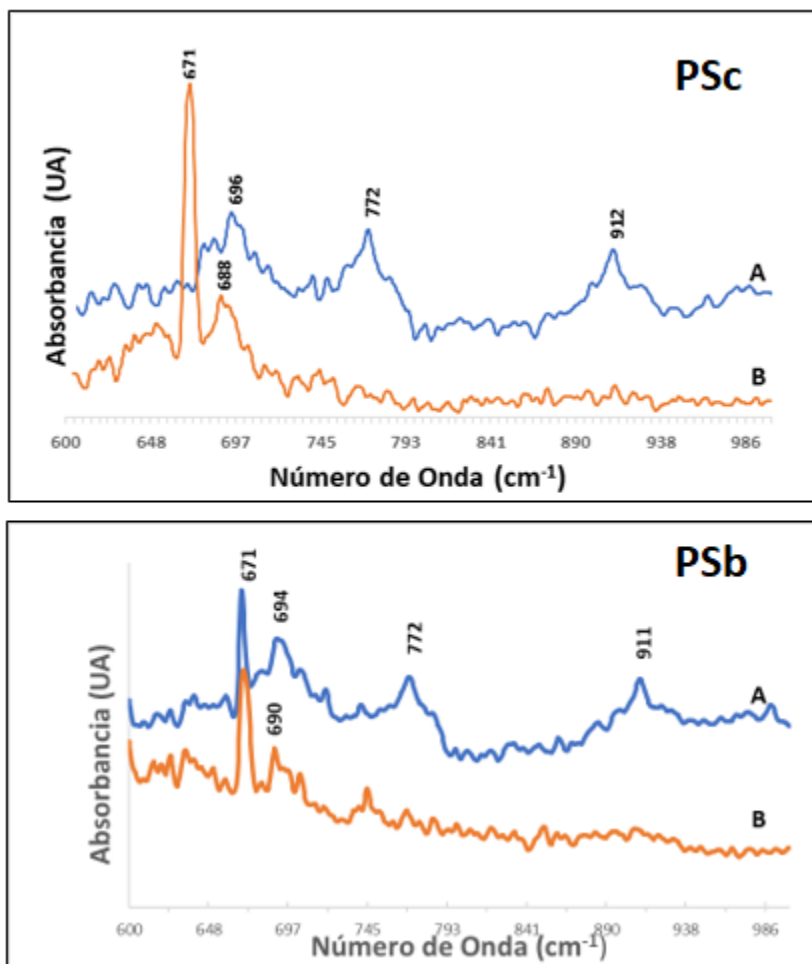


Figura 52. Comparación de los espectros FTIR a 460 °C entre las muestras PSc (A: pirólisis térmica y B: pirólisis catalítica con zeolita) y PSb (A: pirólisis térmica y B: pirólisis catalítica con zeolita)

Las bandas de las vibraciones de flexiones fuera y dentro del plano de grupos C-H en aromáticos se ubican en la región 600 y 1000 cm^{-1} y aquí se puede distinguir el benceno (sin sustitución) con una banda alrededor de los 670 cm^{-1} y compuestos aromáticos con C-H fuera del plano del anillo que permiten saber o estimar la mono, bi o tri sustitución en el anillo [59]. En este sentido, Fang y Diehl [60] han asignado diferentes bandas características a poliestireno, benceno, etilbenceno entre otros compuestos. Los resultados de la Figura 52 muestran una banda a 671 cm^{-1} asignada a benceno, una banda entre 688 y 690 cm^{-1} que podría ser asociada a etilbenceno y tres bandas a 694, 771 y 911 cm^{-1} que son atribuidas a estireno. Como puede observarse las dos primeras bandas mencionadas son detectadas en presencia de la ZSM-5, mientras que en el proceso sin catalizador sólo se ven las

asignadas al estireno. Estos resultados permiten concluir que la acidez de la zeolita le confiere la capacidad de romper el monómero/dinero formado en la pirólisis térmica, con la posterior formación de benceno y posiblemente etilbenceno, conclusiones que son coincidentes con los encontrados por Marcilla y col. en su trabajo sobre el cracking de PS sobre sólidos mesoporosos con diferente acidez [50].

SECCION 5.1.3: Estudio del proceso pirolítico en un reactor de dos etapas

5.1.3.1 Análisis de los productos obtenidos de la pirolisis térmica y catalítica de HDPE

En la Tabla 18 se muestran las fracciones que se obtuvieron en la pirólisis térmica y catalítica de HDPE utilizando una relación plástico: catalizador 100:1, y a continuación se muestran las condiciones evaluadas y su respectivo análisis:

PLASTICO	CATALIZADOR	OBSERVACIONES
HDPEc	-	-FORMACION DE CERA y GASES -NO SE FORMA FRACCIÓN LIQUIDA
	γ -Al ₂ O ₃	
	ZSM-5	
	Pt- γ Al ₂ O ₃	
HDPEb	-	-FORMACION DE CERA Y GASES -NO SE FORMA FRACCIÓN LIQUIDA
	γ -Al ₂ O ₃	
	ZSM-5	
	Pt- γ Al ₂ O ₃	

Tabla 18. Fracciones de pirólisis obtenidas con HDPE

Los resultados señalan que las condiciones experimentales son favorables para la formación de ceras. Las ceras se componen de alcanos lineales, isoparafinas ramificadas y fracciones más pesadas que pueden comprender entre decano (C₁₀) y pentaconteno (C₅₀) [61]. Mastral y col [62] señalan que la pirolisis térmica de HDPE a temperaturas menores que 800 °C los productos obtenidos son principalmente ceras sólidas y los compuestos aromáticos apenas aparecen en la distribución del producto. Las ceras están formadas por polietileno degradado, constituido por monoolefinas de hasta 60 átomos de carbono, acompañadas de menores cantidades de dialquenos y alcanos del mismo número de átomos de carbono. Estos productos aparecen al azar a partir de las escisiones homolíticas de las cadenas de polietileno, seguidas de reacciones de estabilización de los radicales libres por transferencia de hidrógeno y reacciones de β -escisión. La velocidad de estas reacciones aumenta con la temperatura y, por lo tanto, las fracciones más pesadas desaparecen al

aumentar la temperatura. Cuanto mayor sea el peso molecular, más rápido será la fragmentación. En otro trabajo de los mismos autores [48], se evalúa la pirólisis catalítica de HDPE en presencia de zeolita HZSM-5 nanocristalina y observaron que a temperaturas menores a 450 °C, el craqueo del polímero no puede formar moléculas más ligeras, por lo que se produce poco producto gaseoso. Además, se produce un residuo sólido, correspondiente al HDPE parcialmente pirolizado, demasiado pesado para escapar del lecho catalítico y dicho residuo tiende a reaccionar con compuestos de cera mientras aumenta la temperatura. Respecto al mecanismo de craqueo catalítico, primero el polietileno se rompe sobre los sitios ácidos de la superficie externa del catalizador, y una parte de los oligómeros producidos puede difundir a la superficie interna a través de los poros y fragmentándose finalmente en compuestos más ligeros. Debido a la restricción de tamaño de los poros, los gases se producen principalmente en los poros, mientras que las ceras son el resultado del craqueo en la superficie externa.

Por lo que se refiere a la Figura 53, al realizar una comparación entre las ceras obtenidas con Pt-Al₂O₃ se observa que hay una mayor formación de especies C superiores a 16 átomos en el HDPE comercial. Si se evalúa que las temperaturas de inicio de reacción y ΔT_{max} obtenidas en el TGA para el HDPEc fueron aproximadamente unos 20 °C inferiores que el HDPEb, esta diferencia de temperatura y la mayor detección de cadenas de C superiores a 16 es coincidente con lo señalado por Barbarias y col. [63] que demostraron que el aumento de temperatura de los procesos y la menor formación de ceras se asocia a la generación de coque en la superficie del catalizador lo que bloquearía sus sitios activos.

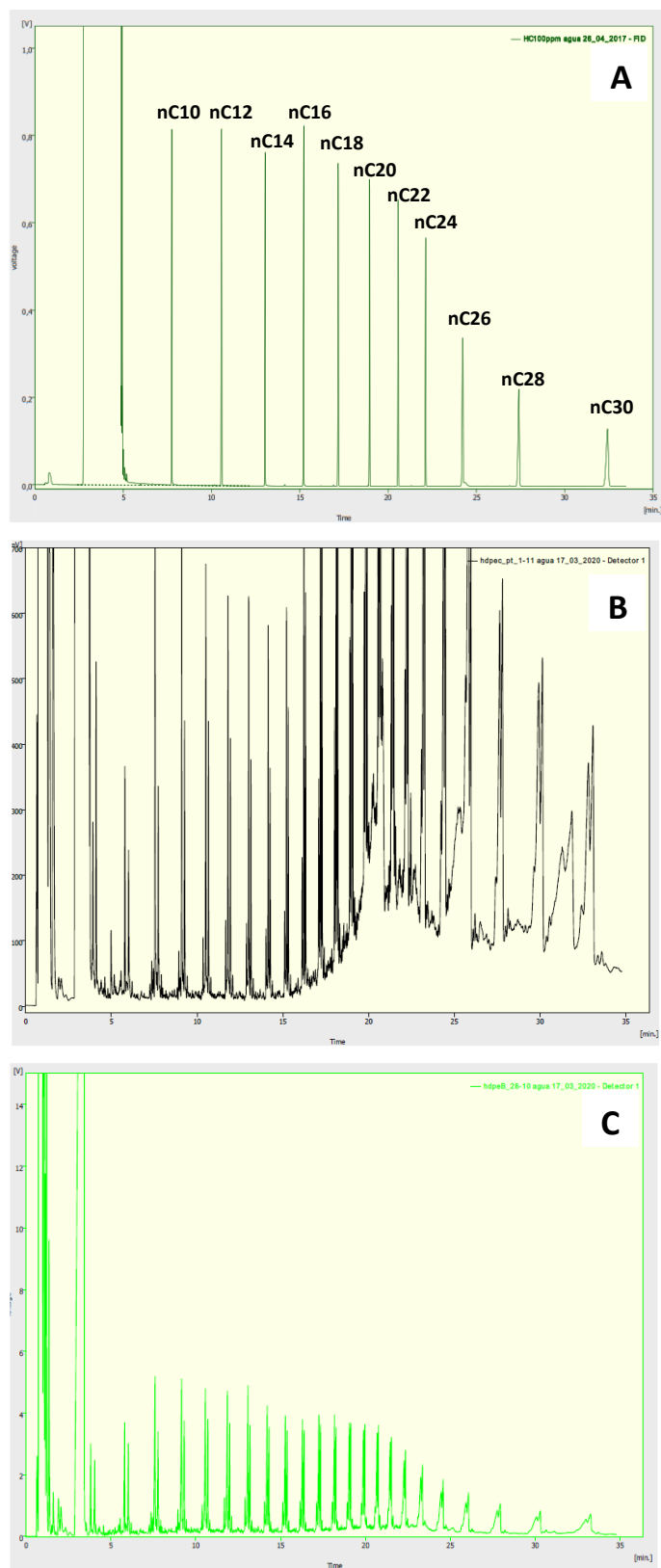


Figura 53. Cromatogramas de las ceras obtenidas con catalizador Pt-Al₂O₃. El cromatograma A corresponde a al patrón de hidrocarburos empleados, B a la condición HDPEcPA y en C HDPEbPA

El estudio del intervalo del proceso de fusión de las ceras tuvo como resultado que caso de HDPEc fue de 65-70 °C y en el HDPEb entre 50-70 °C. De acuerdo con Freund [64] las ceras pueden clasificarse en macro y microcristalinas siendo las primeras más livianas y de un intervalo de temperatura más bajo que las segundas, debido a que en estas últimas pueden existir compuestos nafténicos ramificados que aumentan su peso y por lo tanto el punto de fusión, existiendo una región intermedia entre ambos tipos cristalinos. En función de esto podría estimarse que la cera obtenida de HD basura sería intermedia, cuyo intervalo de temperatura es de 54-70 °C y microcristalina la muestra HD comercial que tiene un intervalo entre 60 y 90 °C [65].

5.1.3.2 Análisis de los productos obtenidos de la pirólisis térmica y catalítica de PS

En la Tabla 19 se muestran las fracciones que se obtuvieron en la pirólisis térmica y catalítica de poliestireno, y los resultados muestran que no se forma cera como en el caso de HDPE.




Las fracciones gaseosas no fueron analizadas, pero se debe destacar que los gases producidos por la pirólisis catalítica del poliestireno son hidrocarburos con un valor calorífico significativo, y en la mayoría de las condiciones del proceso resultan ser suficientes para satisfacer los requerimientos energéticos del proceso de pirólisis y pirólisis catalítica y, en consecuencia, compensados los costos del reciclaje [66]. El proceso de pirólisis puede combinarse con la valorización energética del producto y se ha descrito un proceso, que se está llevando a cabo en Suiza, en el que se trata los residuos sólidos urbanos compactándolos, desgasificándolos y pirolizándolos en una etapa a 600 °C, de donde los gases producidos son usado como combustible para un horno de incineración a 2000 °C [67]. Siemens KWU dispone de otro proceso en el que los residuos son pirolizados en un horno rotatorio a 450 °C y cada tonelada de residuos genera 655 kg de gas y 345 kg de sólidos y el gas se emplea como combustible para un incinerador a 1300 °C.

Las fracciones que se recolectaron en cada ensayo se muestran a continuación:

PLASTICO	CATALIZADOR	OBSERVACIONES
PSc	-	-FORMACION DE LIQUIDOS Y GASES -NO SE FORMAN CERAS
	γ -Al ₂ O ₃	
	ZSM-5	
	Pt- γ Al ₂ O ₃	
PSb	-	-FORMACION DE LIQUIDOS Y GASES -NO SE FORMAN CERAS
	γ -Al ₂ O ₃	
	ZSM-5	
	Pt- γ Al ₂ O ₃	

Tabla 19. Fracciones de pirolisis obtenidas con PS

Para el análisis de las fracciones líquidas recolectadas se realizó una cuantificación de los hidrocarburos totales presentes a partir de la distribución obtenida con el patrón (mix de hidrocarburos AccuStandard). La técnica utilizada fue Cromatografía Gaseosa con detector FID (Figura 54) estableciéndose, en función de los antecedentes bibliográficos ([68]–[70]) los siguientes intervalos de hidrocarburos:

-  RANGO GRO (Nafta, N): nC6-nC12
-  RANGO Kerosene (K): nC8-nC16
-  RANGO DRO (Diesel, D): nC12-nC30

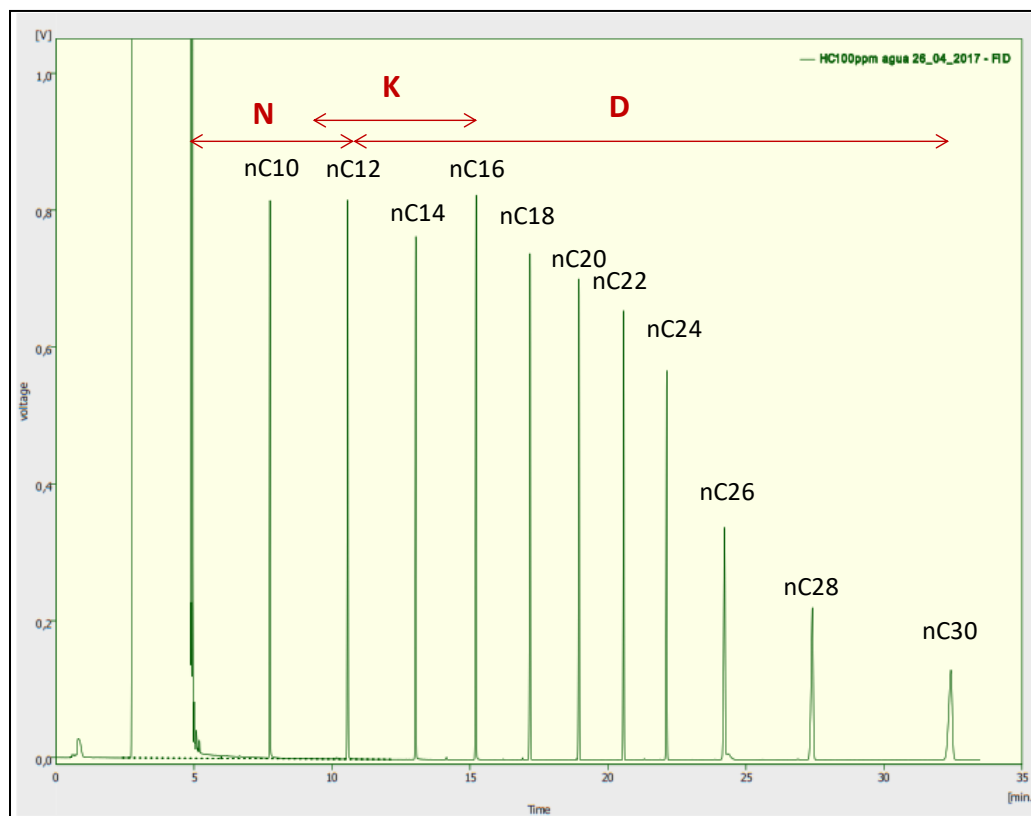


Figura 54. Cromatograma de la muestra patrón de hidrocarburos. Los picos corresponden a hidrocarburos lineales (n-alcenos) pares de nC8 a nC30

Los acrónimos TPH GRO y TPH DRO representan los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en el rango de gasolina (GRO) y diésel (DRO). Es importante mencionar que estos análisis no son específicos de gasolina, diésel específicamente, sino más bien son indicativos del "rango" en los que se encuentran los cortes de gasolina, diésel o kerosene [68].

5.1.3.2.1 PERFILES DE HIDROCARBUROS EN LAS MUESTRAS LÍQUIDAS DE PSC

A partir de los gráficos de la Figura 55 se puede observar que el rango con mayor proporción en todas las muestras es el de Diesel al realizarse la pirólisis térmica. Por otro lado, en la pirólisis catalítica del poliestireno comercial se observa una tendencia a la disminución de dicha fracción y el consecuente aumento de hidrocarburos más livianos. La formación de fracciones más livianas es debida al craqueo de moléculas más voluminosas de diésel.

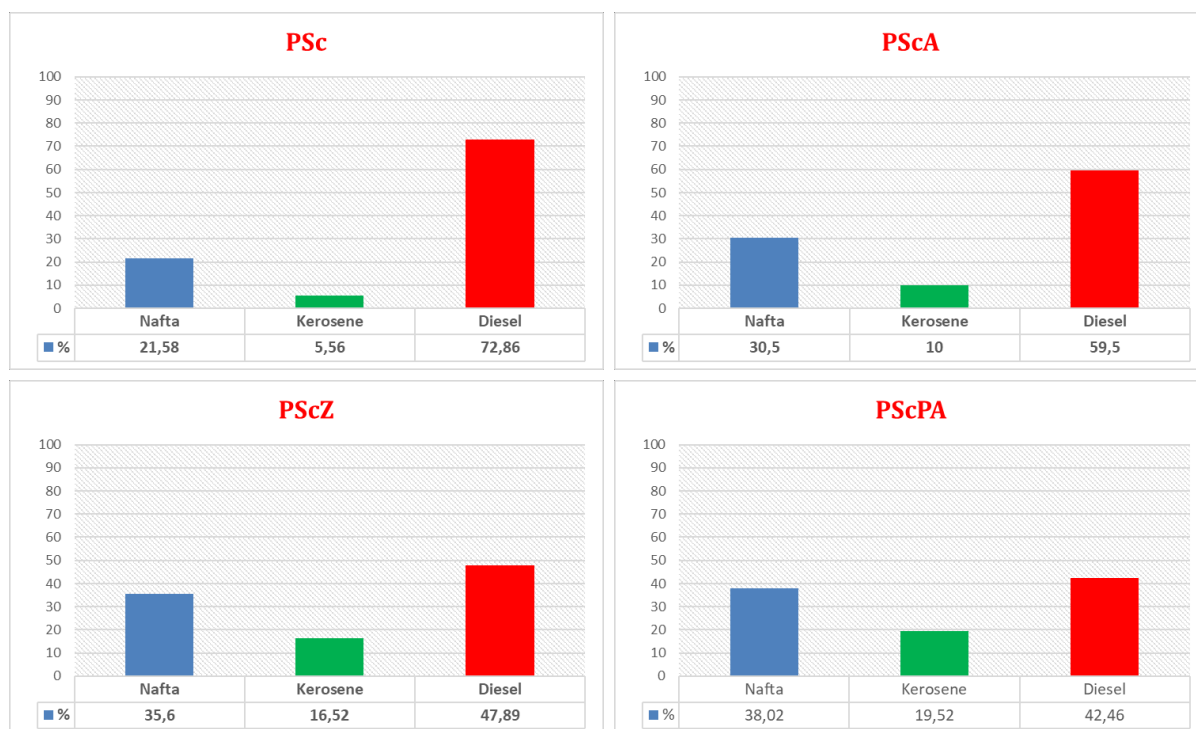



Figura 55. Perfiles de hidrocarburos en las muestras líquidas de PSC

Respecto a la actividad catalítica de los sólidos, con alúmina se obtuvo un 45 % de rango nafta+kerosene y con zeolita un 50,12 %, esta diferencia posiblemente se debe que la zeolita posee una densidad superficial de sitios ácidos muy superior confiriéndole la mayor capacidad de craqueo de poliestireno. Por otro lado, con el empleo del sólido $\text{Pt-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se reduce un 30 % el rango Diesel y esto es atribuido a la voluminosidad de sus poros que favorecen a una mayor distribución entre los tres rangos.

La naturaleza aromática de los líquidos derivados de la pirólisis catalítica de poliestireno ha sido reportada ampliamente. En condiciones de pirólisis catalítica por contacto directo, es decir el plástico y el catalizador ubicados en un mismo reactor, se observaron los siguientes resultados:

 Puente y Sedran examinaron los líquidos derivados de la pirólisis catalítica de poliestireno usando zeolita ZSM-5 e identificaron que consistía principalmente en un anillo único y bajas concentraciones de hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular [58];

🌈 Zhang y col. [19] investigaron la pirólisis catalítica con ZSM-5 e identificaron los mismos compuestos que Puente y Sedran.

Sin embargo, hay pocos datos que identifiquen las especies aromáticas de 2 a 4 anillos de mayor peso molecular en los líquidos derivados de la pirólisis catalítica de poliestireno por contacto directo. La presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos no es deseada ya que si se lo utilizara como combustible líquido provocaría el aumento de las emisiones de PHA al quemar el combustible. Muneer y col. [55] analizaron la pirólisis catalítica “in situ” y “ex situ” del PS y demuestran que la formación de PAH es mayor en el proceso de pirólisis térmica/catalítica (plástico y catalizador en reactores separados) que en el proceso donde catalizador y polímero están juntos (“in situ”). Este fenómeno lo justifican debido a que la interacción entre estructuras radicales primarias, las cuales son formadas en la pirólisis, y sitios ácidos de Bronsted del catalizador. La redimerización de los monómeros de estireno lleva a la formación de hidrocarburos más pesados tal como se muestra en la Figura 56 donde se representa el mecanismo propuesto por Flory y Mayo [71]:

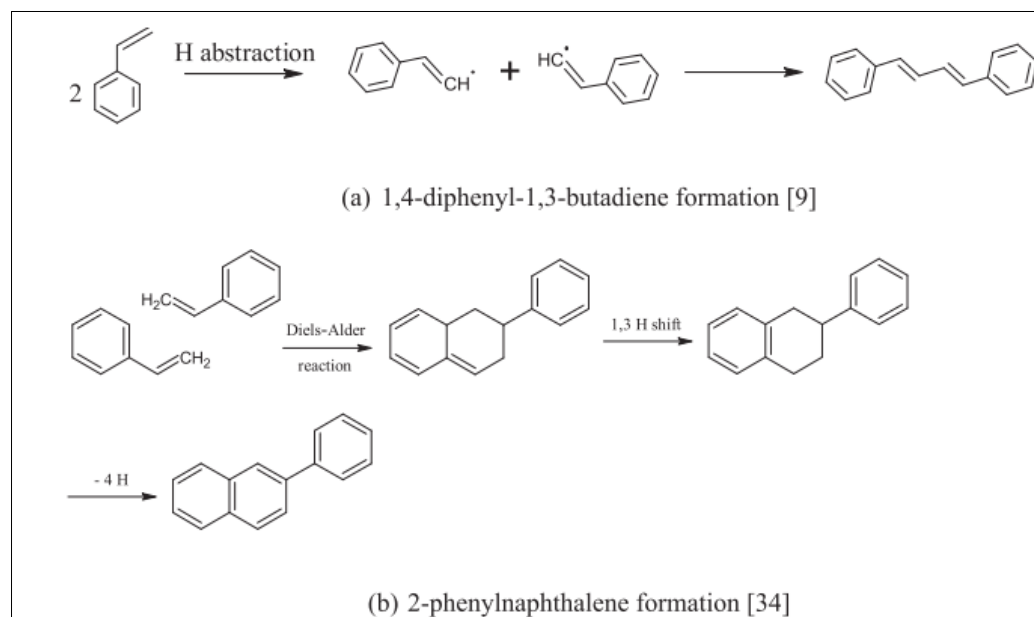


Figura 56. Mecanismo de repolimerización de monómeros originados en la pirólisis catalítica ex situ

3.1.3.2.2 PERFILES DE HIDROCARBUROS EN LAS MUESTRAS LÍQUIDAS DE PSb

En la Figura 57 se observan los perfiles de hidrocarburos en el craqueo de PSb. Hay una clara y mayor vinculación entre la distribución de productos y el catalizador empleado respecto a la muestra PSc. Las diferencias estructurales entre los polímeros poseen un gran efecto en las vías por las cuales se van a craquear, resultando que los mecanismos de formación de productos más livianos se encuentran favorecidos en el poliestireno expandido. Esto concuerda con los resultados que se obtuvieron en el análisis TGA-FTIR, sugiriendo un sinergismo entre:

1. la desestabilización de la cadena polimérica por sus defectos químicos termolábiles,
2. la generación de radicales libres por la pirolisis térmica y
3. la activación de carbocationes por parte del catalizador.

Respecto a la actividad catalítica de los sólidos, notoriamente con el empleo de la zeolita se mantienen los porcentajes de Diesel en comparación con la pirolisis térmica y varía la relación nafta/kerosene. Dicha tendencia no se observó cuando el material de partida es poliestireno comercial, indicando que posiblemente en este único caso la estructura del EPS en acción conjunta con la elevada acidez de la zeolita desplaza el equilibrio hacia la formación de productos más pesados. En este sentido, se debe tener presente también que la acidez del catalizador se encuentra relacionada con la cantidad de coque generado, de manera tal que catalizadores con elevada acidez aportan a la formación de coque. Chumbhale y col. [54] estudiaron la pirólisis catalítica de poliestireno expandido y observaron que la formación de coque causada por la fuerte interacción entre los sitios ácidos y el estireno o sus precursores contrarresta a la producción de estireno.

Por otro lado, se puede apreciar que el empleo de los catalizadores gamma alúmina y Pt-alúmina reducen notablemente el rango Diesel. Este comportamiento catalítico también fue observado en las muestras de poliestireno comercial, pero los porcentajes de reducción son mayores cuando se emplea PSb.



Figura 57. Perfiles de hidrocarburos en las muestras líquidas de PSC

RESUMEN DE RESULTADOS

- Las performances catalíticas dependen del tipo de PS empleado,
- Las propiedades físicas, estructurales y la presencia de aditivos influyen fuertemente en el mecanismo de craqueo catalítico,
- El craqueo catalítico de PSc tiende a la formación de aceites con alto número de carbonos, indicando indirectamente la posible presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Este tipo de aceite no podría ser utilizado como combustible ya que la combustión del mismo provocaría un aumento de las emisiones de PHA,
- Los resultados del craqueo catalítico de poliestireno expandido son prometedores ya que los líquidos obtenidos tienden a formación de hidrocarburos del rango Nafta y Kerosene. Además, cabe destacar que este residuo podría ser una buena fuente de materia prima para la producción de Jet Fuel, ya que los combustibles más comúnmente utilizados tienen una distribución de números de carbonos entre C_4 - C_{12} (Jet A) y C_{8-17} (Jet B).
- Nos queda por responder ¿Por qué se favorece la formación de productos más livianos al emplear $Pt-\gamma Al_2O_3$?

En función del análisis de la fase gaseosa por FTIR y los resultados de la pirólisis catalítica, se puede plantear que el posible mecanismo de reacción del PS sería el de la Figura 58. La formación un mayor porcentaje de la fracción GRO al usar $\text{Pt-YAl}_2\text{O}_3$ como catalizador podría ser debido a que el Pt activa preferentemente el grupo vinilo favoreciendo moléculas de menor número de C tal como sugieren Aljabri [72] e Imaoka [73].

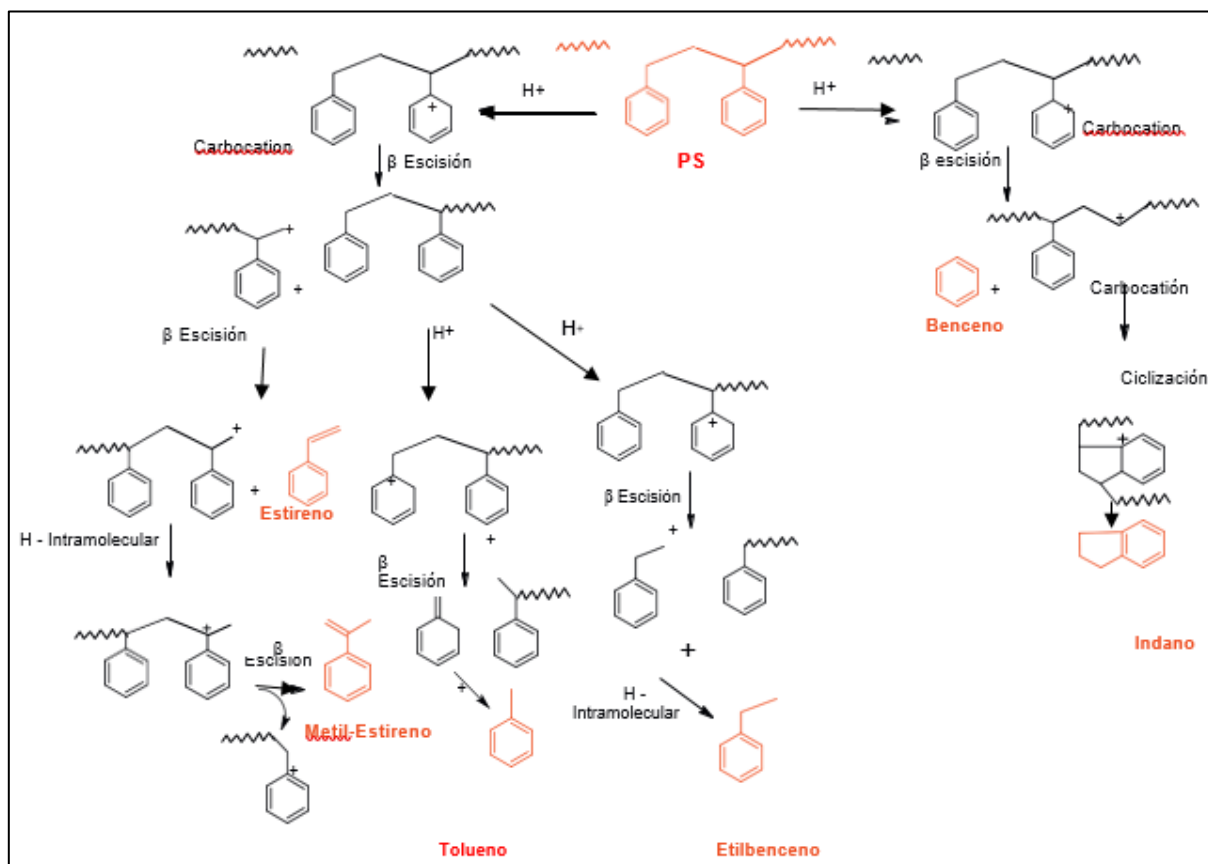


Figura 58. Posible mecanismo de reacción de craqueo de PS con catalizadores ácidos

5.1.3.2.3 ANÁLISIS DEL MATERIAL PARTICULADO GENERADO EN LA PIROLISIS TÉRMICA Y CATALÍTICA DE PS

El proceso de pirólisis de PS genera la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), material particulado, compuestos asociados al material particulado, tales como metales e Hidrocarburos Aromáticos Volátiles (PHAs), dioxinas y furanos [74], siendo la muchos de los compuestos emitidos altamente tóxicos, tales como el plomo, cadmio, benceno y benzo(a)antraceno [75]. Teniendo en cuenta que los gases de pirólisis poseen un

alto valor calorífico, para que puedan ser utilizados como fuente de energía debe ser necesario realizar un control de las emisiones que se generan. En una primera aproximación, se estudió la generación de PHAs de la pirólisis térmica y catalítica con zeolita ZSM-5 y a continuación se muestran los resultados de dicho análisis.

En la Figura 59 puede verse la distribución de PAH en el MP emitido en la pirólisis con y sin catalizador. Fluoreno, Fenantreno, Benzo(a)pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno y Dibenzo(a,h)antraceno son formados independientemente del PS y de la presencia del catalizador. Como puede verse la concentración de fluoreno y fenantreno aumenta en ambos sistemas, mientras que los otros PAH decrecen significativamente.

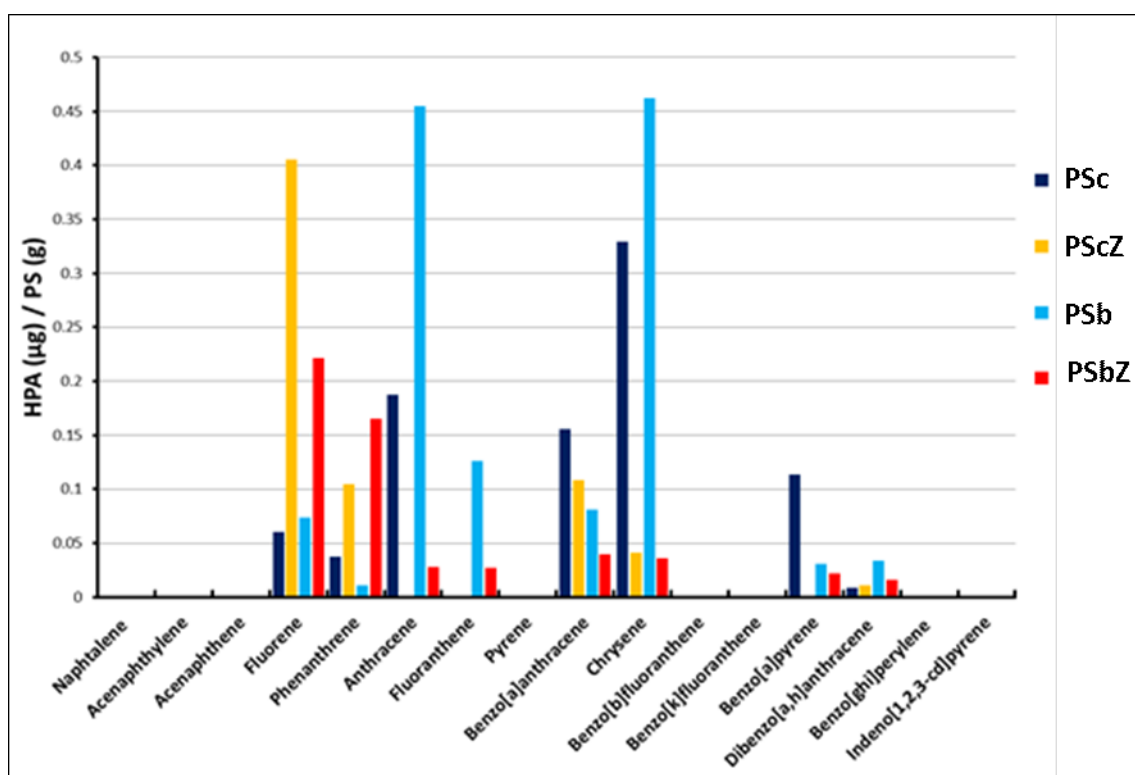


Figura 59. Distribución de PHA en el material particulado emitido en la pirólisis térmica y catalítica

Por otro lado, en la Figura 60 se muestra la variación de la masa de PAH por gramo de estireno y el número de PAH formados en las condiciones evaluadas. Los resultados muestran que existe una reducción en la masa de PAH del 25 para PSc y 64 % para PSb, y en el caso de la muestra comercial desaparecen al craquearse catalíticamente. Estas

observaciones ponen en evidencia que la formación de este tipo de hidrocarburos depende no sólo del tipo de PS (cristal vs expandido), sino también de la presencia del catalizador en el sistema.

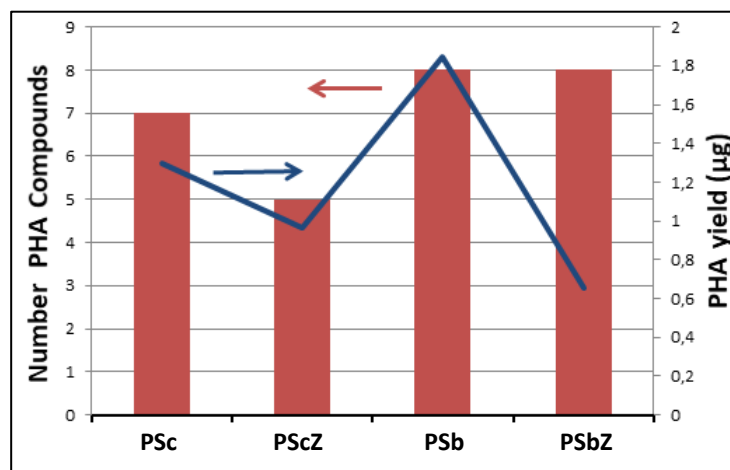


Figura 60. Formación de PHA, la línea azul corresponde a la masa de PHA

Zhou y col. [76] han estudiado la pirólisis de residuos orgánicos y plásticos y proponen que la el mecanismo de formación de los PAH es por medio de la interacción entre las estructuras aromáticas. Anteriormente, se ha mencionado que la formación de estos compuestos se encuentra favorecida debido a que el catalizador y el plástico no están en contacto directo en un reactor. Estos resultados, permiten concluir que el aumento de la concentración de fluoreno y fenantreno podría seguir un mecanismo tal como se ve en el esquema 1 (Figura 61 , el cual es favorecido por la pirólisis previa a lecho catalítico.

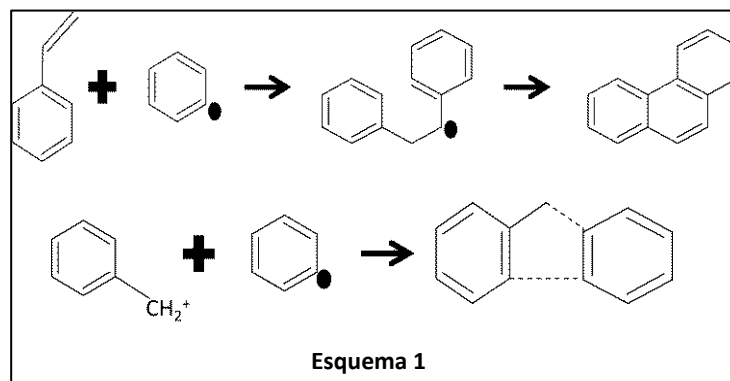
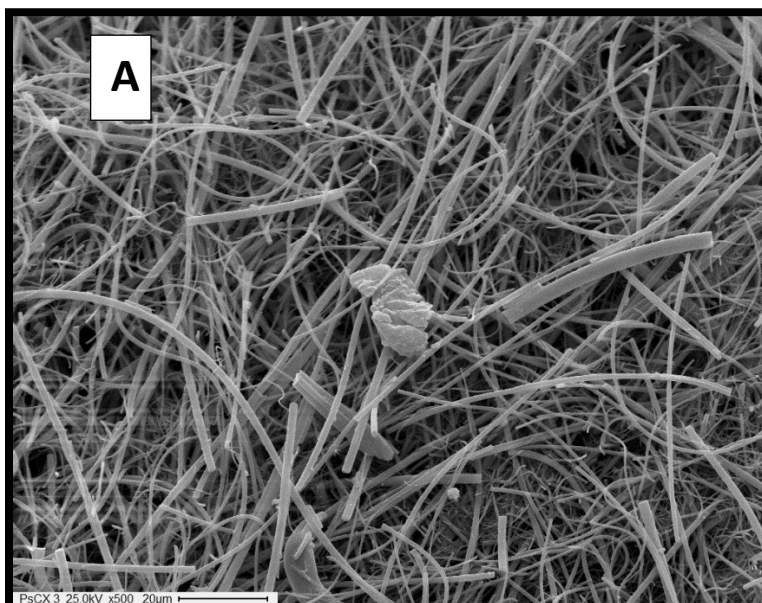
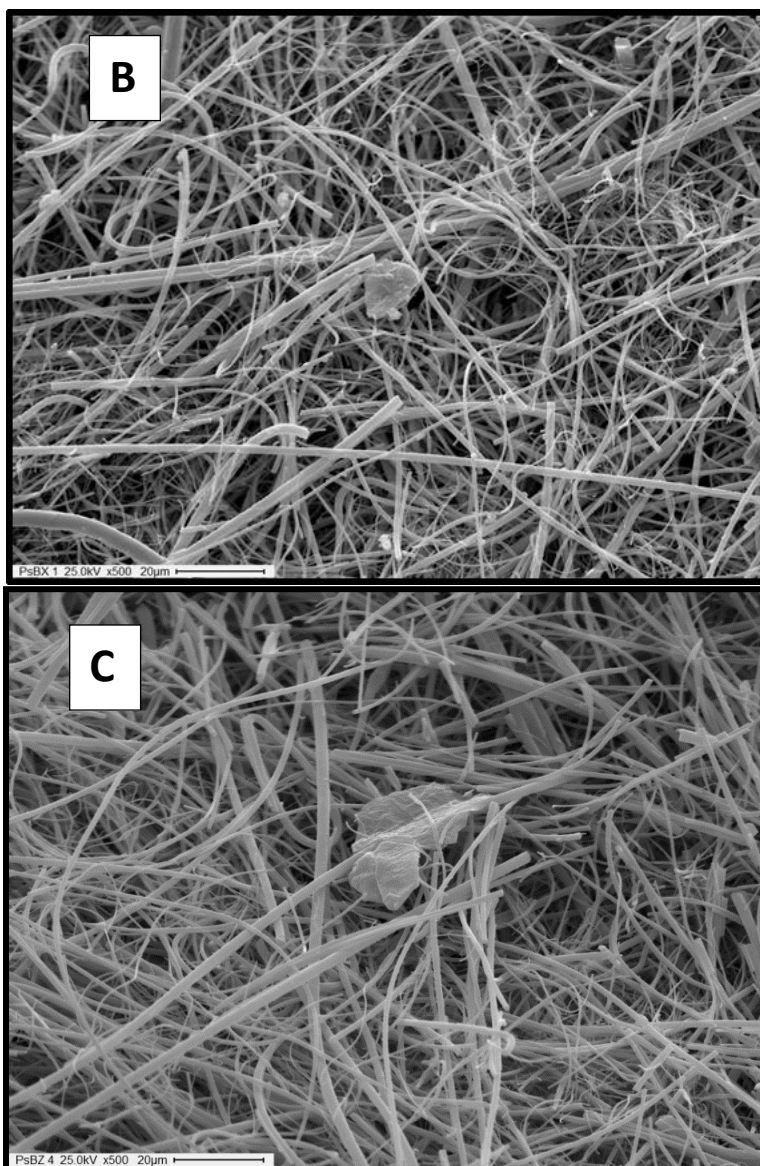


Figura 61. Mecanismo de formación de fluoreno y fenantreno

Respecto al tamaño del material particular generado, en la Figura 62 se muestran las imágenes de SEM de los filtros en la reacción con catalizadores. Como se observa en general se evidencian partículas entre el rango de 2 y 20 μm salvo para el PSb con catalizador que se observa un rango entre los 10 y 30 μm . EL tamaño de partículas es importante dado por su efecto en la salud, siendo los rango de MP_{10} (partículas de diámetro aerodinámico medio menores a 10 μm) que entre en el rango de partículas respirables (partículas gruesas) pueden penetrar y alojarse profundamente dentro de los pulmones y el $\text{MP}_{2.5}$ (partículas de diámetro aerodinámico medio menor a 2.5 μm) que entran en el rango de aspirable (partículas finas) aún más dañinas para la salud ya que pueden atravesar la barrera pulmonar e ingresar en el sistema sanguíneo [77]. Por lo expuesto las emisiones de MP generadas por el sistema PSb y con zeolita generan emisión de material particulado en un rango mayor de tamaño de partículas, siendo más beneficioso respecto a los efectos a la salud. Este resultado resulta prometedor ya que al ser la fracción gaseosa un combustible de alto poder calorífico se lo podría utilizar en la fase de calentamiento del mismo proceso.





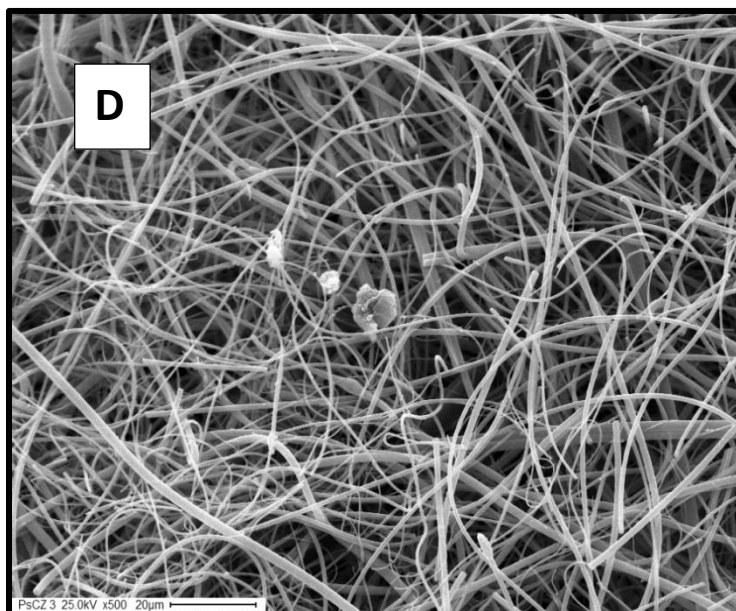


Figura 62. Micrografías SEM de los filtros utilizados. A: PSc, C: PSb, B: PScZ y D: PSbZ

5.2 RECICLADO TERCIARIO: GLICÓLISIS

Mediante el empleo de esta técnica de reciclado terciario, se busca adoptar tecnologías que permita la despolimerización química del PET al monómero BHET. Hasta el momento, los óxidos simples y mixtos no han sido muy estudiados como catalizadores en este proceso, y en este sentido se buscará evaluar sólidos metálicos que provienen del reciclado de pilas alcalinas y baterías Ion-Li.

5.2.1 Caracterización de sólidos recuperados

En la Tabla 20 se muestran los datos de Superficie Específica BET y las fases cristalinas de los sólidos tanto comerciales como los provenientes de pilas y baterías. Como

puede verse en las muestras de oxalato como de los óxidos de cobalto las superficies específicas obtenidas son del mismo orden que los comerciales. En el caso de los ZnO se observa que el obtenido a partir del oxalato presenta la mayor superficie específica BET, mientras que la incorporación del Co_3O_4 disminuye la misma excepto en el caso del preparado del ZnO comercial donde aumenta.

Sólido	S_{BET} (m^2g^{-1})	Fase
OxCoc	34,0	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
OxCo	31,8	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{C}$	13,7	Co_3O_4
Co_3O_4	13,7	Co_3O_4
ZnOc	3,0	wurtzita
Co/ZnOc	8,1	wurtzita
O-ZnO	31,0	wurtzita
Co/O-ZnO	26,0	wurtzita
C-ZnO	9,0	wurtzita
Co/C-ZnO	6,2	wurtzita
ZnOp	3,5	wurtzita

Tabla 20. Resultados de la caracterización estructural de los sólidos recuperados

En las Figuras 63 se observan los diagramas de DRX de los CoC_2O_4 , Co_3O_4 comerciales y reciclados, y los correspondientes a los ZnO y Co/ZnO, respectivamente. Respecto de los oxalatos de cobalto (Figura 63 (a) y (b)), tanto comercial como reciclado se destaca el pico a $2\theta = 18^\circ$ correspondiente al plano (202) (#01-0296). En el caso de los Co_3O_4 (Figura 63 (c) y (d)) se detecta el pico a $2\theta = 38^\circ$ que es asignado al plano cristalino (311) (#43-1003). En la Figura 64 se observan los ZnO comercial (a), y los obtenidos a partir de carbonato (b) y oxalato (c) junto a los óxidos dopados con Cobalto. En todos los diagramas de difracción se detectan los picos característicos de la fase wurtzita destacándose los ubicados a $2\theta = 31^\circ$ y 36° , los cuales son asignados a los planos (111) y (200) respectivamente (#36-1451).

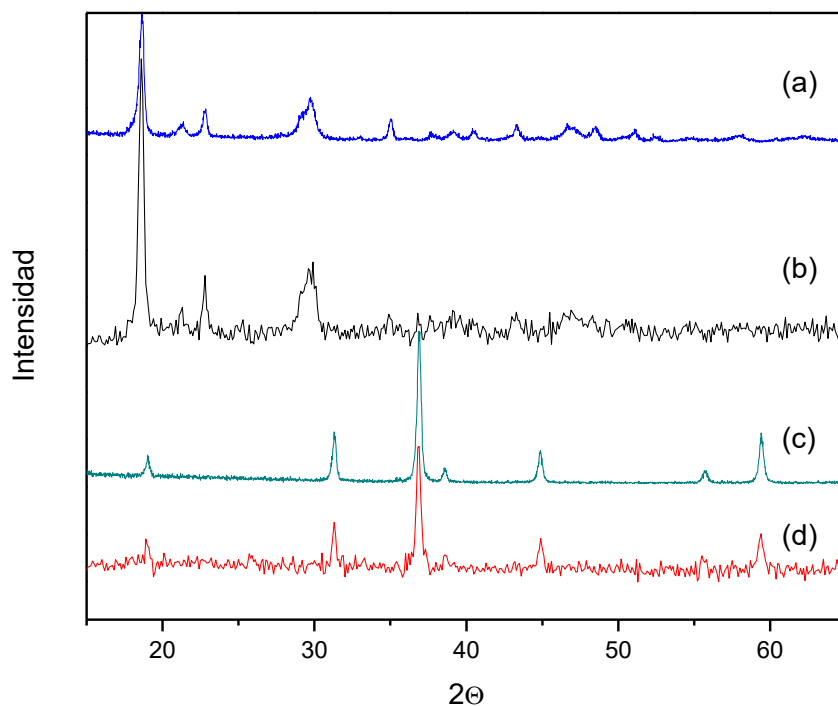


Figura 63. Diagrama de Rayos X de sólidos con Cobalto. (a) OxCo; (b) OxCo; (c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{C}$; (d) Co_3O_4

El análisis de los DRX muestran que la molienda con Co_3O_4 no modifica la estructura wurtzita, lo que significa que el Co se incorpora a la estructura del ZnO (Figura 64). La incorporación de Co^{2+} en la red cristalina de ZnO (wurtzita) es factible dado que sus radios iónicos son comparables, 0.56 Å para el ión Co^{2+} y 0.60 Å en el caso del Zn^{2+} . De acuerdo con Damonte y col. [78] esta sustitución origina cambios en la estructura electrónica de los sólidos que lleva a modificaciones en la energía del Nivel de Fermi y las bandas de conducción y valencia.

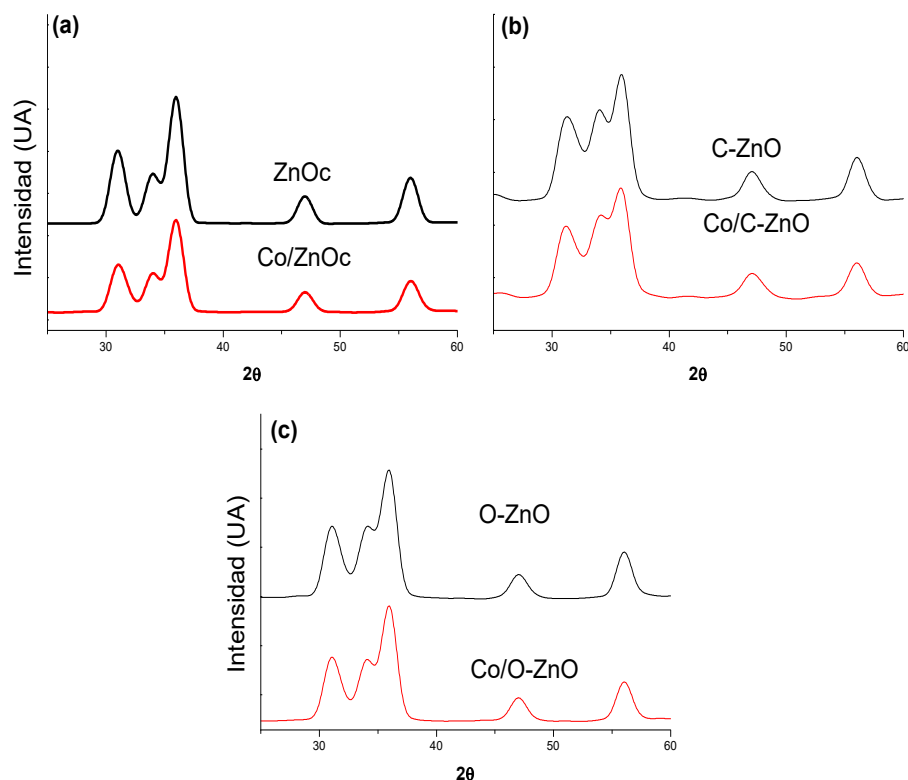


Figura 64. Diagrama de Rayos X de los sólidos provenientes de ZnO. (a) ZnO y Co/ZnO; (b) C-ZnO y Co/C-ZnO; (c) O-ZnO y Co/O-ZnO

5.2.2 Caracterización de plásticos

La vinculación entre la viscosidad intrínseca (η) y el peso molecular promedio viscosimétrico ($M\eta$) queda determinada por la correspondiente ecuación de Mark-Houwink (ver sección Materiales y Métodos) y los resultados se muestran en la Tabla 21. Los valores indican que el PETp corresponde a un PET de grado fibra, resultando en una viscosidad intrínseca menor que el PET de grado botella (10-40 vs. 70-85 ml/g). Cabe destacar que la mayoría de las propiedades físicas y mecánicas del PET mejoran si el peso molecular aumenta y, esto se realiza mediante polimerización en fase sólida.

Tipo de PET	η (ml/g)	$M\eta$ (kg/mol)
PETp	42,35	22,23

PETb	84,04	60,91
------	-------	-------

Tabla 21. Determinación de la viscosidad intrínseca (η) y el peso molecular promedio viscosimétrico ($M\eta$)

En la Figura 65 se observan los resultados de pérdida de peso obtenidos por TGA y demostraron que el PETp presenta un porcentaje de pérdida del 61%, mientras que el PETb fue del 91%. Las temperaturas iniciales del evento de degradación son 358 °C para el PETc y 337 °C para el PETb, y ambos polímeros se descomponen en una etapa.

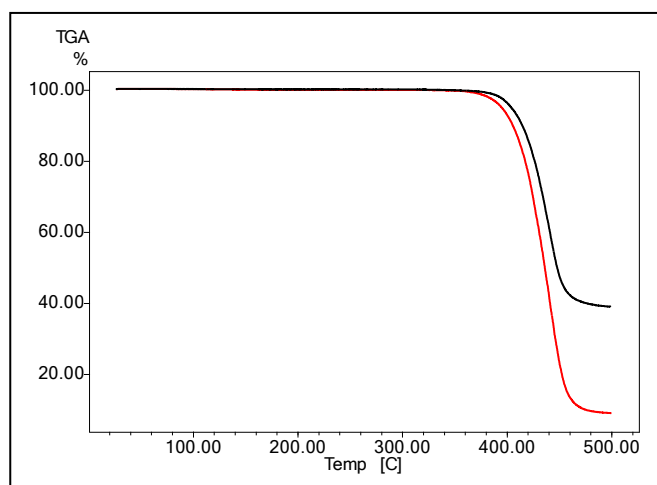


Figura 65. Análisis por TGA: rojo corresponde al PETb y azul a PETp

Por lo que se refiere al análisis DSC, en la Figura 66 se puede observar una transición térmica, a los 79 °C que corresponde a la T_g del polímero coincidiendo en ambas muestras. A continuación, se aprecia en la muestra PETc un pico exotérmico de cristalización de 117 °C (Temperatura de cristalización), mientras que para la botella el enfriamiento fue suficiente para que el polímero alcance su máxima cristalización [79].

A más altas temperaturas, cercano a los 250 °C sucede el proceso de fusión [80] y en la muestra PETc el punto de fusión es de 260 °C coincidiendo con lo reportado en bibliografía [81]. En la muestra PETb se observan dos picos uno a 246 °C y el otro a 254 °C y en este sentido, este polímero presenta la capacidad de exhibir múltiples picos de fusión bajo condiciones específicas de cristalización isotérmica o recocidos. Las explicaciones del origen de este fenómeno aún son controversiales y existen básicamente dos planteamientos:

-Presencia de dos tipos de morfologías cristalinas que forman esferulitas diferentes: lamelas con cadenas plegadas y lamelas con cadenas extendidas,

- Proceso de reorganización durante el calentamiento: fusión parcial de las fracciones moleculares que forman las lamelas más imperfectas y su recristalización, incorporándose a las lamelas de mayor espesor lamelar y fusión final (esta opción es la más aceptada) [82]

En el caso del PET botella, la composición de la botella de PET contiene algo de ácido isoftálico añadido para hacer que el polímero sea difícil de cristalizar durante el soplado de la botella para evitar la posible división o rotura de las partes más gruesas que se enfrían más lentamente y tienen tendencia a cristalizar. Esto significa que estamos ante un copolímero polimerizado aleatoriamente llamado poli (tereftalato de etileno)-co-isoftalato. Esto inevitablemente tendrá una gama de estructuras cristalinas que coexisten y dependiendo del historial térmico, es posible que vea uno o más picos en las fases termodinámicas [83].

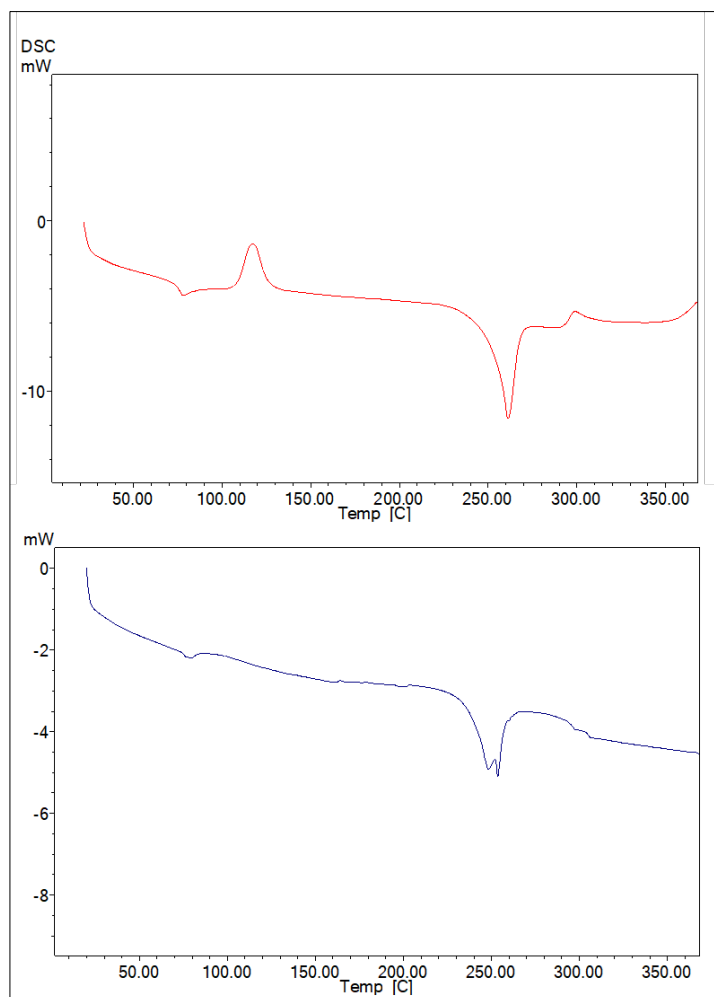


Figura 66. Perfiles DSC de las muestras PETc (curva roja) y PETb (curva azul)

El análisis morfológico se realizó por SEM-EDS y se pudo observar diferencias entre los tipos de plásticos: PETp (Figura 67 (a) y (b)) posee una superficie rugosa y se hizo notoria la presencia de fibras. En cambio, el PEb (Figura 67 (c) y (d)) presenta una superficie laminar, donde no se pueden distinguir las fibras como en el caso anterior. Respecto al análisis elemental por EDS, en la muestra PETp se observó Al, Si, P y Ca mientras que el PETb sólo P. El pico de Au en ambas muestras corresponde al tratamiento que se realizó para hacerlas conductoras.

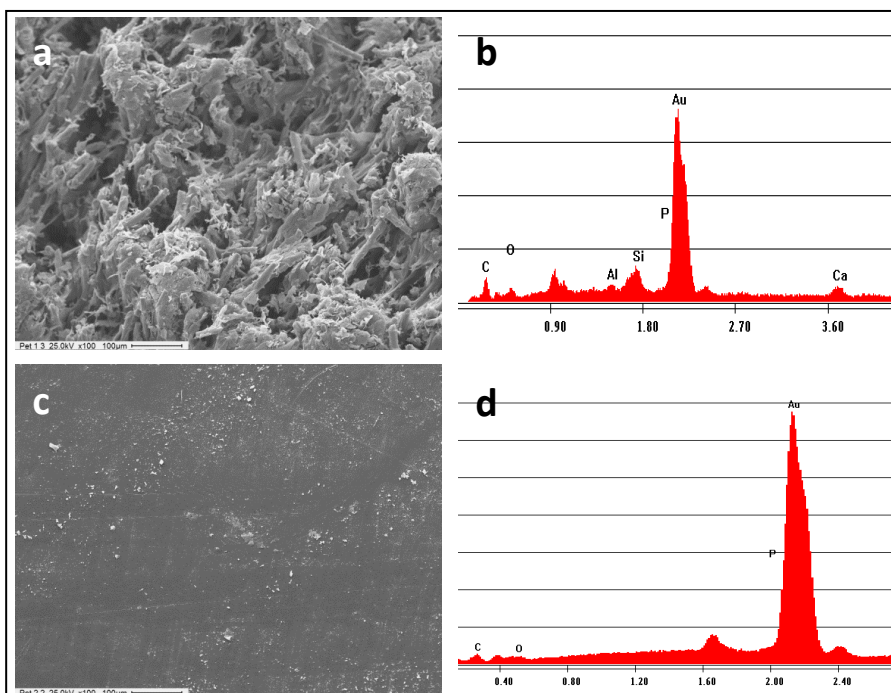


Figura 67. Análisis morfológico (X100) y EDS. a y b corresponde al PETp; c y d corresponden al PETb

A partir de los espectros de DRIFT presentados en la Figura 68 se identificaron los siguientes picos y bandas:

- ❖ El grupo del $-\text{CH}_2-$ se puede detectar por la presencia de una banda a $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.
- ❖ El grupo del $-\text{CH}_2-$ se puede detectar por la presencia de un pico a 1460 cm^{-1} . Vale aclarar que la diferencia de altura de bandas para detectar la presencia del grupo $-\text{CH}_2-$ se debe a las diferentes formas de vibración, ya que la banda que se encuentra a $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ se debe a vibraciones de estiramiento, mientras que el pico a 1460 cm^{-1} se debe a vibraciones de *scissoring*.
- ❖ El grupo del éster se puede detectar por la presencia de una banda a $1715\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$.
- ❖ El grupo del hidrocarburo aromático se puede detectar por la presencia de una banda a $3000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$.

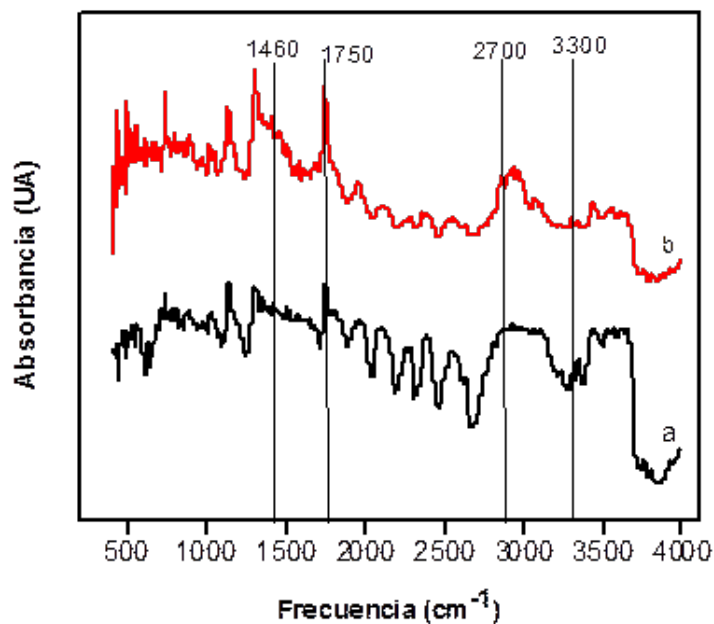


Figura 68. Espectros de DRIFT de los plásticos. a: PETb y b:PETp

5.2.3 Evaluación de sólidos reciclados como catalizadores en glicólisis

- SÓLIDOS CON COBALTO COMO CATALIZADORES

Del análisis de los porcentajes de BHET obtenidos con los sólidos con Cobalto se puede concluir que este tipo de metal no es activo para la activación de los grupos carbonilos del PET, ya que en ninguna reacción se pudo obtener más del 10% de BHET (Figura 69) e independientemente del tipo de plástico. Si bien la actividad catalítica fue muy baja, el PETb resultó ser el más reactivo con los sólidos recuperados.

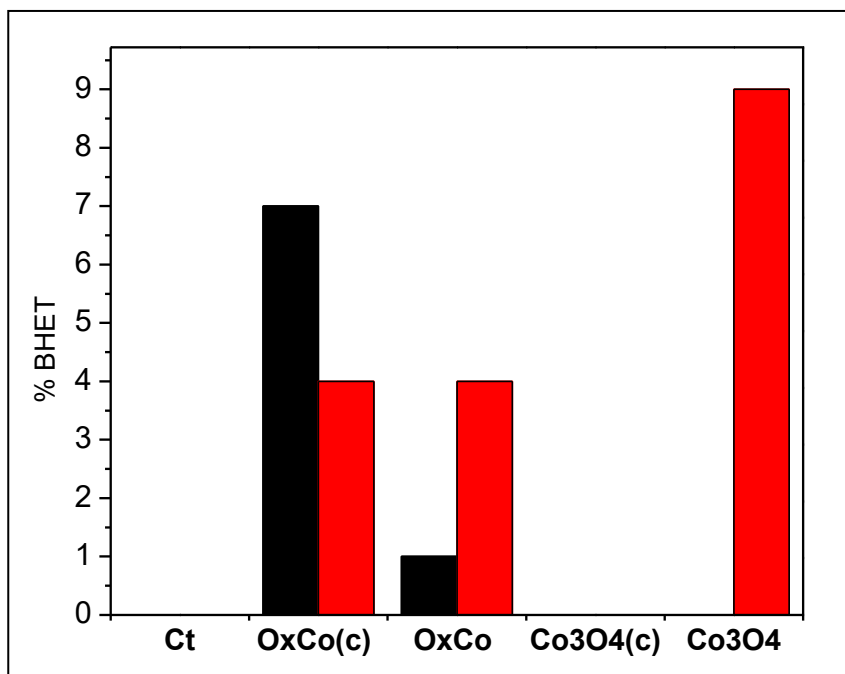


Figura 69. Actividad catalítica de los sólidos con Co. Rojo: PETb; Negro: PETp

-SÓLIDOS CON ZINC COMO CATALIZADORES

Los porcentajes de BHET alcanzados con ZnO fueron notablemente mayores que los obtenidos con los catalizadores de Cobalto y presentaron actividad tanto los óxidos comerciales como los recuperados, pero los recuperados demostraron tener una actividad catalítica mayor. Si ahondamos en la comparación entre las reacciones con el PETp y el PETb (Figura 70), se puede observar que hay porcentajes mayores cuando se despolimeriza el PETb. Pardal y col. [84] han estudiado la cinética de la glicólisis evaluando muestras de PET con distinta morfología y a partir de análisis difusionales concluyen que podría existir una relación directa entre la morfología y la despolimerización del PET.

Finalmente, los resultados de este trabajo permiten sugerir que la morfología del PET tiene influencia en la despolimerización de acuerdo a los rendimientos de BHET que se observan en la Figura 69 y 70.

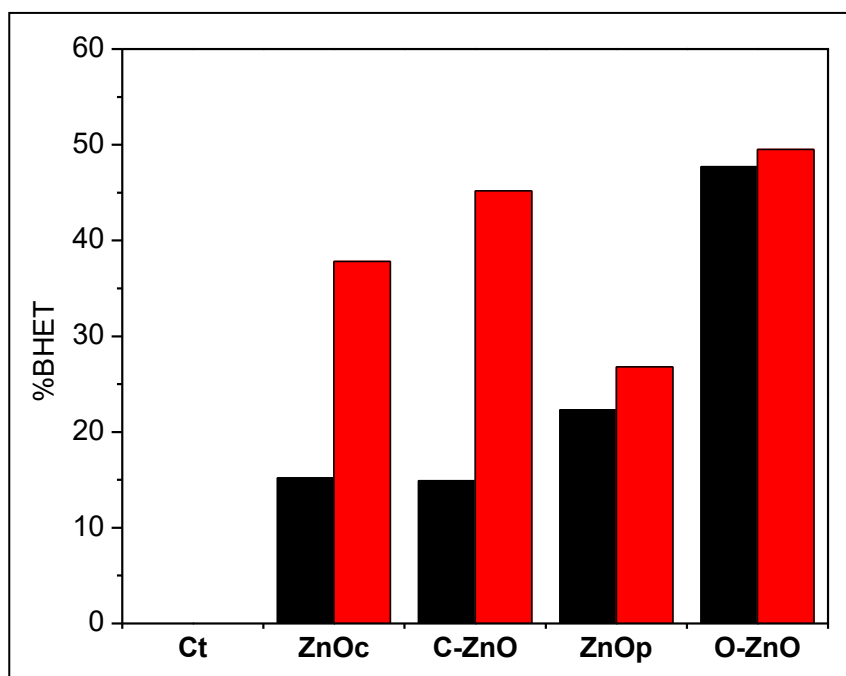


Figura 70. Actividad catalítica de los sólidos con Zn. Rojo: PETb; Negro: PETp

-SÓLIDOS MIXTOS CON ZINC Y COBALTO COMO CATALIZADORES EVALUADOS EN LA GLICÓLISIS DE PETb

Los resultados de la actividad catalítica de la despolimerización de PETb se exponen en la Figura 71 y muestran que al emplear el sólido Co/O-ZnO mejora producción de monómero BHET superando al valor logrado con el óxido sin dopar (80% vs. 50%). Estudios previos realizados por la Lic. María Victoria Gallegos [85] han demostrado mediante un análisis por Espectroscopia de Aniquilación de Positrones que este sólido mixto posee vacancias superficiales; al relacionar este estudio teórico con su actividad catalítica podría concluirse que dichas vacancias mejorarían la disponibilidad superficial del metal Zinc responsable de activar al grupo carbonilo del PET. Por otro lado, el sólido Co/C-ZnO disminuye su producción en un 15% comparado con el sólido sin dopar C-ZnO (30% vs. 45%) y esto podría atribuirse a que en este caso las predominan vacancias en la masa (bulk) del sólido. Por último, el sólido Co/ZnOc posee una actividad despreciable y se observó una inhibición al doparlo con el Co recuperado, en contraposición de lo observado en la Figura 70 donde el ZnOc si presenta actividad.

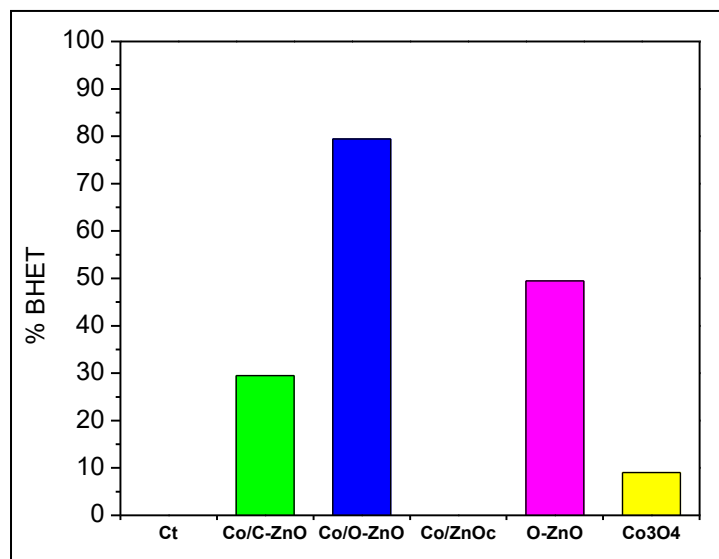


Figura 71. Actividad catalítica de los sólidos de Zn dopados con Co en PETb

A continuación, se mencionan los ensayos propuestos para estudiar en detalle la performance catalítica de óxido mixto:

- *Análisis del efecto de la molienda*

Teniendo en cuenta que el sólido dopado se preparó por molienda mecánica, se evaluó el efecto del mismo en la actividad catalítica como se muestra en la Figura 72. Se observa que mejora en 13,6 puntos la producción de monómero pero que el agregado de Cobalto en la estructura es el principal motivo de los valores de despolimerización alcanzados.

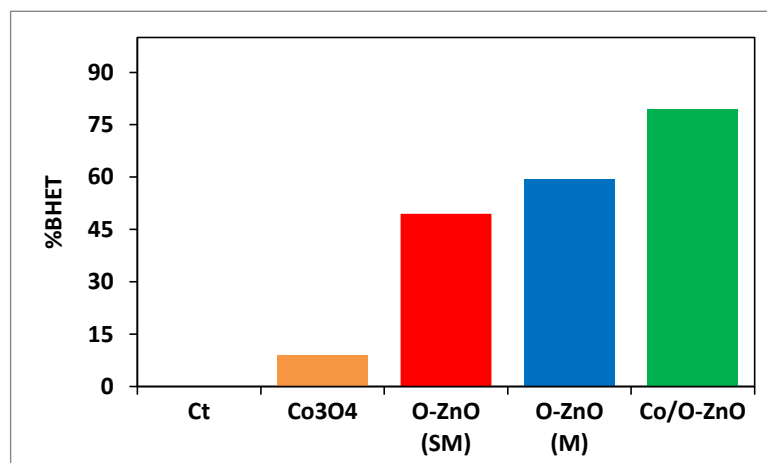


Figura 72. Análisis del efecto de molienda. SM: sin moler y M: molido

- *Análisis de la acidez y su relación con la actividad catalítica*

La determinación de la acidez superficial de los sólidos Co_3O_4 , O-ZnO y Co/O-ZnO , se realizó un análisis Desorción a Temperatura Programada (TPD) con piridina como molécula sonda y sus resultados se muestran en la Tabla 22 junto a los perfiles de desorción en la Figura 73. Para la clasificación de los sitios ácidos se consideró que son sitios débiles aquellos que se desorben a temperaturas inferiores a 450°C y fuertes en los que la desorción se da por encima de 450°C .

Catalizador	Acidez Total ($\mu\text{mol Py/g}$)	Sitios ácidos débiles ($\mu\text{mol Py/g}$)	Sitios ácidos fuertes ($\mu\text{mol Py/g}$)
Co_3O_4	50	50 ⁽³⁶⁵⁾	0
O-ZnO	42	42 ⁽²³²⁾	0
Co/O-ZnO	85	78 ⁽²¹⁸⁾	7 ⁽⁵¹²⁾

Tabla 22. Análisis de la acidez por TPD. Los valores reportados entre paréntesis indican la temperatura ($^\circ\text{C}$) a la que se dan los correspondientes picos de desorción

La temperatura a la que la desorción ocurre se puede considerar indicativo de la fuerza ácida. En este sentido, el catalizador Co_3O_4 mostró un pico de desorción único con una tasa de desorción máxima en 365°C , lo que sugiere que sus sitios tienen una fuerza ácida media. Ambos sólidos, O-ZnO y Co/O-ZnO , presentaron un pico de desorción a 225°C que indica acidez débil, mientras que en el caso de la muestra Co/O-ZnO también se produjo un pequeño pico de desorción observado a 572°C , lo que refleja que aproximadamente una décima parte de sus sitios ($7 \mu\text{mol}$ de piridina/g de catalizador) fueron sitios ácidos fuertes.

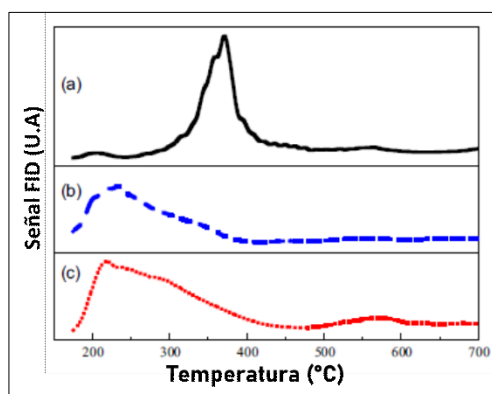


Figura 73. Perfiles de desorción de piridina. a. Co_3O_4 , b. O-ZnO y c. Co/O-ZnO

Diferentes autores [86], [87] han propuesto que la formación de la interfase $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ tiene diferente actividad catalítica y propiedades magnéticas en función de la concentración de Co_3O_4 . Estos autores concluyen que la presencia de partículas de Co_3O_4 con buena dispersión sobre ZnO es la responsable de la alta actividad del catalizador y los cambios en sus propiedades magnéticas. A partir de estos resultados, se sugiere que la dispersión de Co_3O_4 sobre ZnO podría formarse una red Co-O-Zn , que modifica la acidez superficial.

- *¿Cómo se relaciona la actividad catalítica con la estructura de los sólidos?*

Cheng y col. [88] informaron que la actividad catalítica de la espinela está relacionada con la estructura tetragonal o cúbica debido a las diferentes especies de oxígeno en la superficie. En el mismo sentido, Imran y col. [89] estudiaron la relación entre las estructuras cristalinas de óxidos y espinelas en la reacción de glicólisis y concluyeron que las espinelas tetragonales son más activas que espinelas cúbicas, coincidiendo ambos autores en que la baja actividad de Co_3O_4 podría estar relacionada con su estructura cúbica.

Respecto al rendimiento catalítico de O-ZnO podría estar asociado su alta área superficial ($31 \text{ m}^2/\text{g}$) y el mayor rendimiento del catalizador Co/O-ZnO se ve favorecido por la dispersión de Co_3O_4 sobre ZnO originando un gran número de sitios ácidos débiles y sitios ácido fuertes que mejoran el proceso de despolimerización química. Por último, se observa un efecto sinérgico entre Co_3O_4 y ZnO mejorando a las propiedades del óxido mixto, y dicho efecto también fue propuesto por Rubio y col. [87]

5.2.4 Estudio de la producción de monomero

En función de los catalizadores más activos se realizó el estudio de la cinética de despolimerización para evaluar la producción de monómero en función del tiempo. La cinética del PETp se realizó con los sólidos ZnO y O-ZnO , mientras que en la de PETb se utilizó el sólido mixto Co/O-ZnO .

3.2.4.1 Estudios en PETp

Como se ve en la Figura 74 a los 60 minutos de reacción se puede apreciar formación de producto. Además, se observó un continuo crecimiento del porcentaje de BHET formado

durante la reacción, alcanzando la mayor producción a los 120 min, independientemente del sólido utilizado. Diferentes autores [90] han evaluado esta reacción en función de los tiempos de reacción, demostrando que la producción de BHET aumenta progresivamente hasta las 2 h y luego alcanza un valor constante; debido a que la reacción es reversible la formación de BHET no se favoreció con tiempos largos de reacción. Otra observación que han realizado al evaluar la reacción sin catalizador en las mismas condiciones experimentales que se realizó este trabajo, fue que recién a las 4 h de reacción comienza a formarse el producto alcanzando el rendimiento máximo de 65% a las 9 h [91].

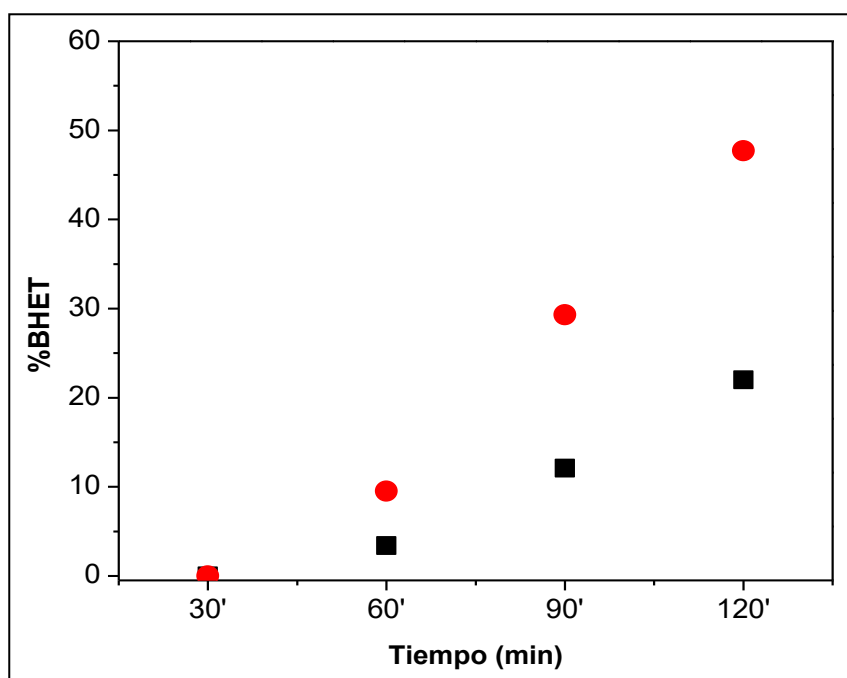


Figura 74. Cinética de producción de BHET. Rojo: O-ZnO; Negro: ZnOp

CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO A LAS 2 H DE REACCIÓN

Mediante el estudio por DSC se pudo comprobar que los productos obtenidos a través de la reacción de glicólisis poseen un pico endotérmico a 110°C que representa el punto de fusión de BHET (Figura 75) [89], no observándose picos que puedan asociarse a la formación de dímeros.

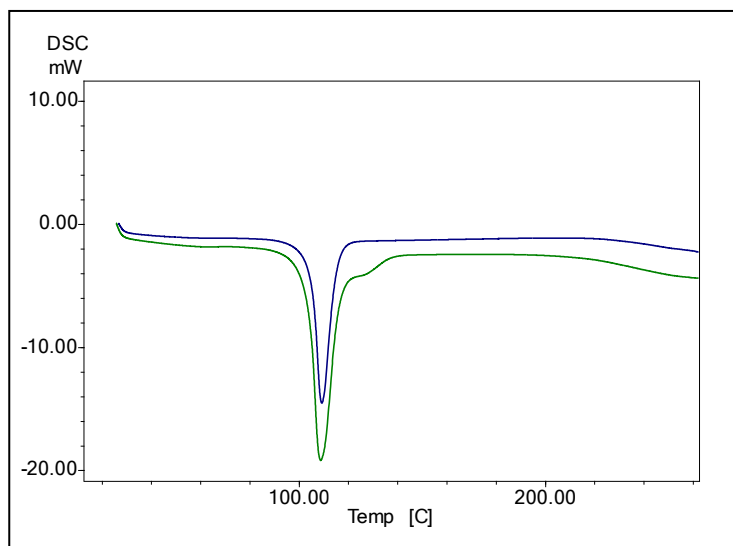


Figura 75. Curvas de DSC. Azul: ZnOp; Verde: O-ZnO

Para comprobar que el producto obtenido no tuviera impurezas de metales provenientes del catalizador, se realizó la caracterización por SEM-EDS (Figura 76) y no se detectó la presencia de Zinc. Los picos de C y O concuerdan con la estructura del BHET y también se detectó Au debido al tratamiento que se realizó para hacerlas conductoras a las muestras.

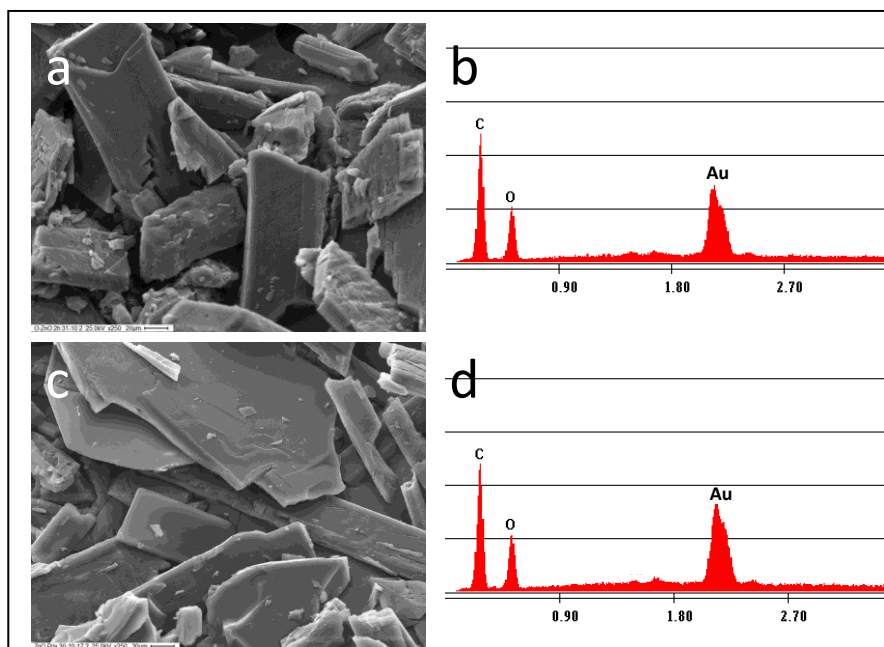


Figura 76. Análisis morfológico (X200) de los productos obtenidos a las 2 h. a y b: O-ZnO; c y d: ZnOp

En la Figura 77 se realiza una comparación los espectros del monómero comercial y productos obtenidos con los sólidos O-ZnO y ZnOp, y se identificaron bandas similares, correspondientes a grupos -OH (3450 cm^{-1}), grupo C-O del éster a 1135 cm^{-1} , estiramiento C=O a 1715 cm^{-1} , una vibración C-H alquílico a 2879 cm^{-1} y 2954 cm^{-1} y C-H aromáticos a $1411\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$. En este análisis permite determinar la presencia del anillo aromático y el grupo éster característico del BHET.

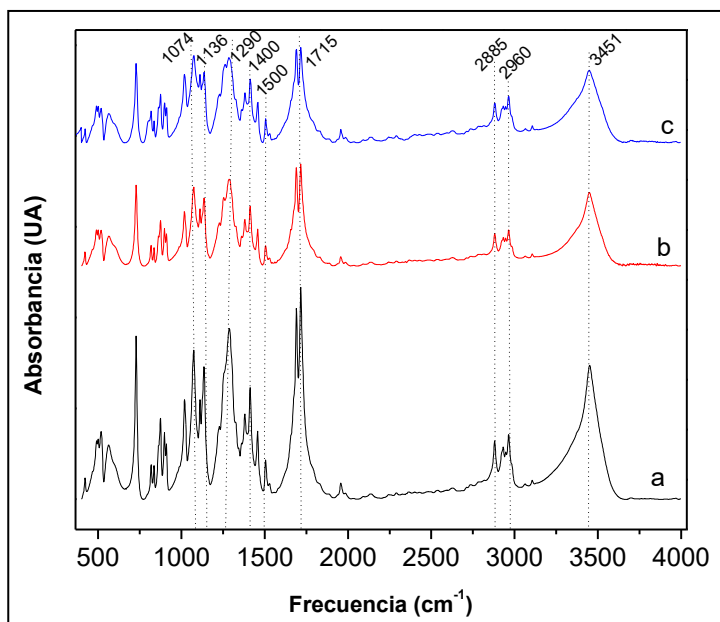


Figura 77. Espectros de FTIR de los productos obtenidos a las 2 h de reacción. a: BHET comercial; b: producto obtenido con O-ZnO; c: producto obtenido con ZnOp

La estructura química de los productos fue analizada por RMN de ^1H y ^{13}C , y los espectros de las Figuras 78 indican sólo la formación del monómero BHET. En las Tablas 23 y 24 se describen los picos obtenidos.

Descripción del pico		Reacción con ZnOp (δ_{H} ppm)	Reacción con O-ZnO (δ_{C} ppm)
ESPECTRO ^1H	Singlete, 4H, protones aromáticos	8,13	8,13
	Singlete, 2H, -OH terminal	4,98	4,98
	Triplete, 4H, -CH ₂ cerca del grupo -COO-	4,33	4,33
	Triplete, 4H, -CH ₂ cerca de -OH terminales	3,72	3,72
	Agua	3,35	3,36
	Solvente DMSO-D ₆	2,51	2,51

Tabla 23. Identificación de los picos obtenidos en los espectros ^1H RMN (600M Hz, DMSO-d₆)

	Reacción con ZnOp (δ H ppm)	Reacción con O-ZnO (δ C ppm)
ESPECTRO ^{13}C	165,60	165,62
	134,20	134,18
	130,00	129,98
	67,50	67,50
	59,40	59,42

Tabla 24. Picos obtenidos en los espectros ^{13}C RMN (150M Hz, DMSO-d₆). Estos picos representan el esqueleto de C de la estructura química del BHET

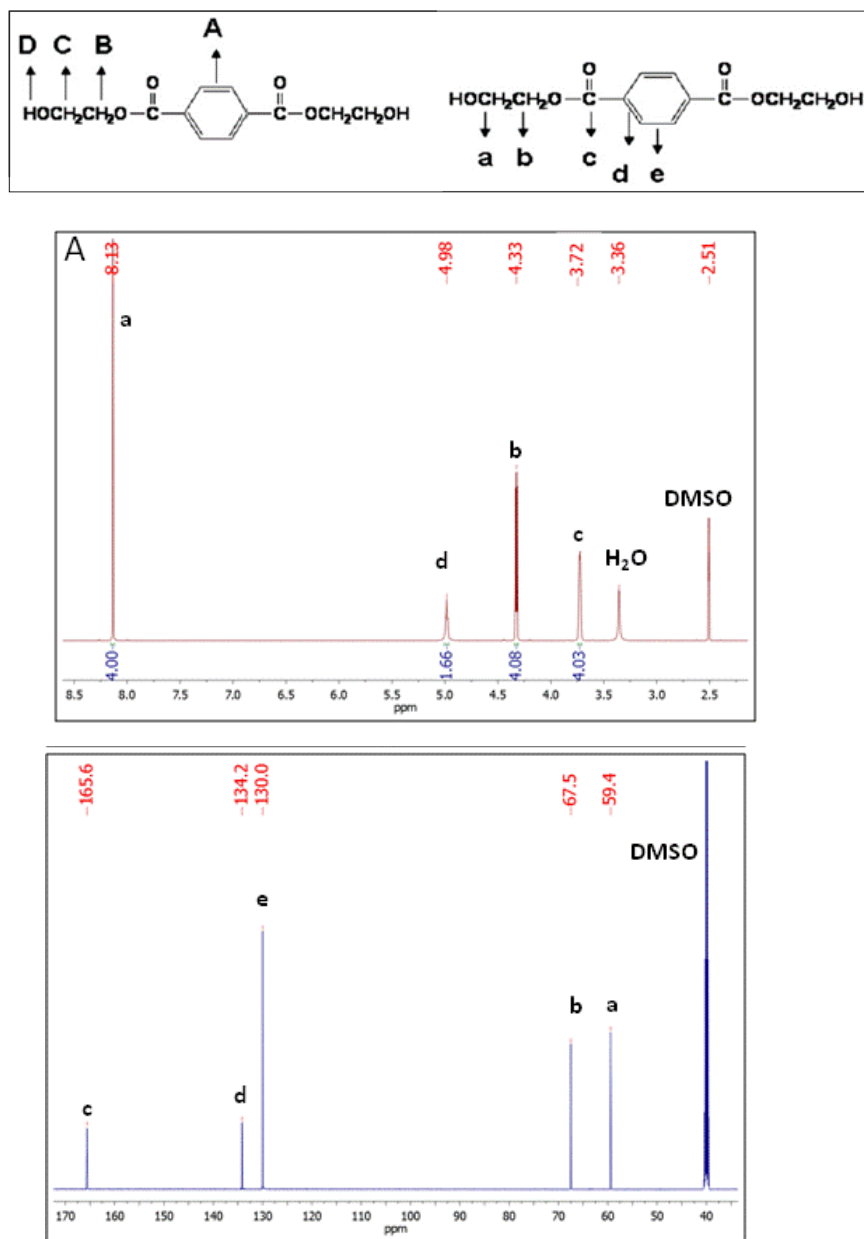


Figura 78. Espectro de RMN del producto obtenido de glicólisis con O-ZnO. A: ^1H RMN y B: ^{13}C RMN

5.1.4.2 Estudios en PETb

La Figura 79 se observa que a los 120 min el porcentaje de BHET alcanza un 80%. Además, se puede apreciar que a los 60 min de reacción ya se pueden encontrar formación de producto, junto con un continuo crecimiento del porcentaje de BHET alcanzando un máximo a los 120 min.

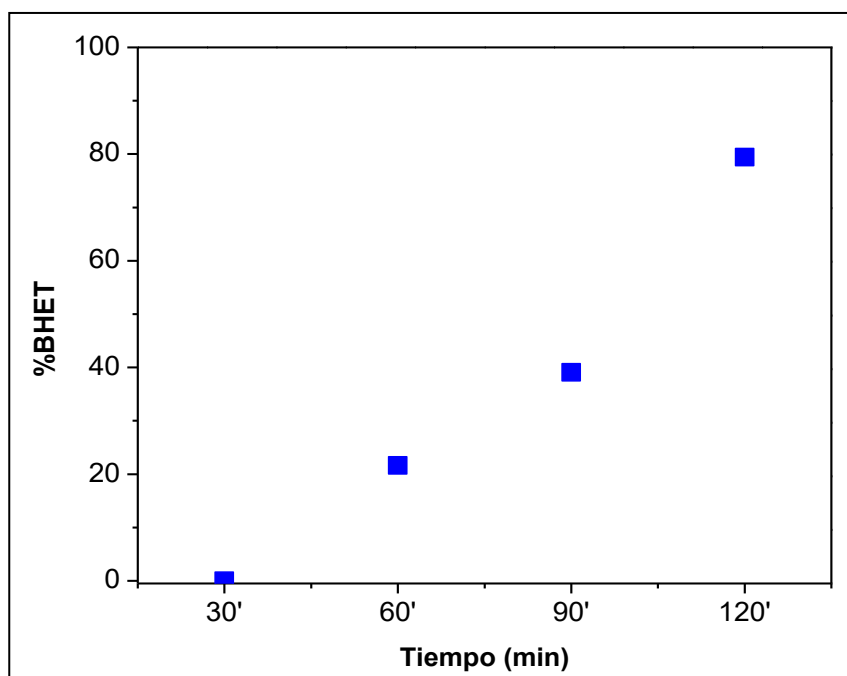


Figura 79. Cinética de producción de BHET. Azul: Co/O-ZnO

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A LAS 2 H DE REACCIÓN

En cuanto a la caracterización, se observa en las Figuras 80, 81, 82 y 83 que los resultados son similares a los obtenidos con la muestra PETp concluyendo en todos los casos que los productos se corresponden a la estructura química del monómero BHET de interés.

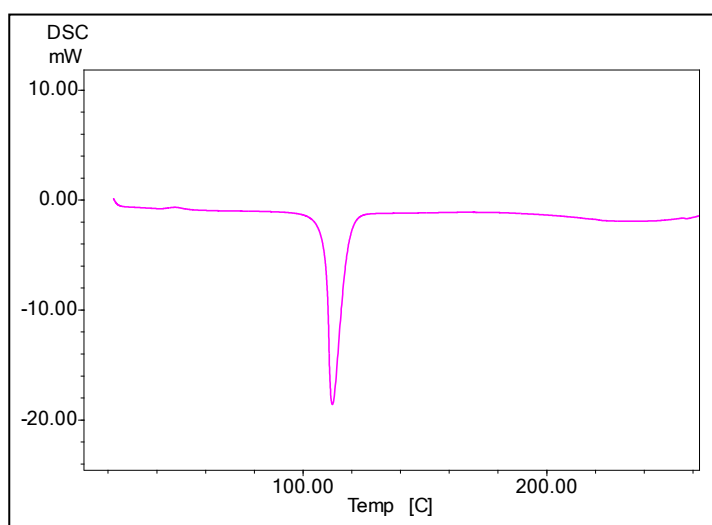


Figura 80. Curva de DSC del producto obtenido con Co/O-ZnO como catalizador

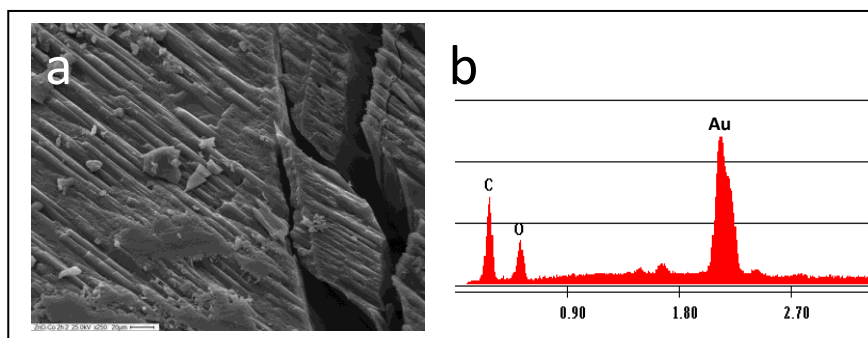


Figura 81. Análisis morfológico de los productos obtenidos a las 2 h con Co/O-ZnO

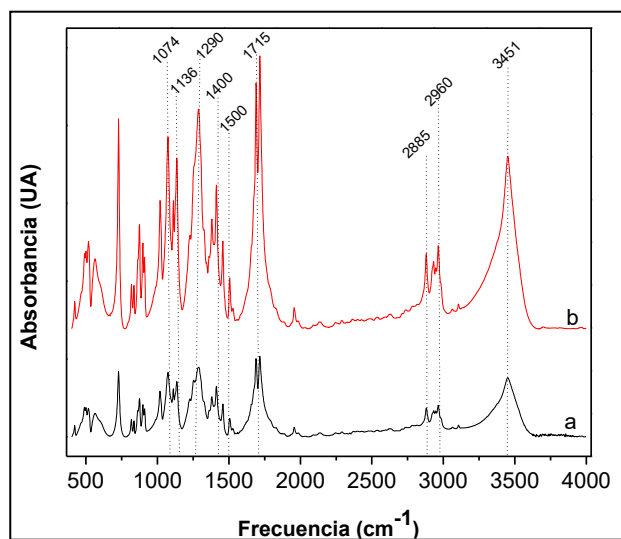
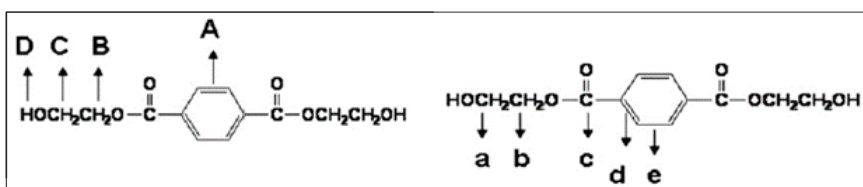


Figura 82. Espectros de FTIR de los productos obtenidos a las 2 h de reacción. A: Co/O-ZnO; B: BHET comercial



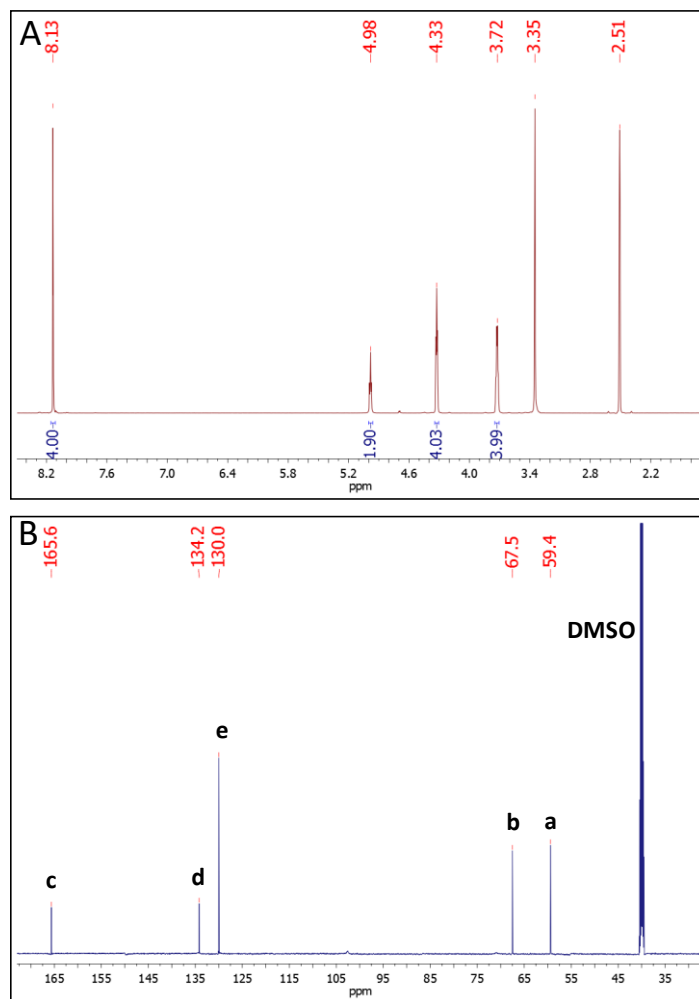


Figura 83. Espectro de RMN del producto obtenido de glicolisis con Co/O-ZnO. A: ^1H RMN y B: ^{13}C RMN

5.2.5 Química Verde y reciclado químico, ¿Como se puede cuantificar cuan verde es un proceso?

En 1999 se comenzó a considerar la importancia de la métrica verde para identificar y enfrentar los desafíos de la sostenibilidad ambiental, incorporándose el término "eficiencia de masa" que se usó para describir prácticas industriales ecológicas, es decir evaluando qué masa quedaba como residuo y el impacto del riesgo asociado [92].

En el 2003 se introdujo la métrica de la *Eficiencia Masica De La Reaccion* (EMR%), la cual incluye la economía del átomo (EA), el rendimiento y la estequiometría de los reactivos siendo el EMR, el porcentaje de la masa de los reactivos que quedan en el producto, es decir

el Rendimiento Real de la reacción (masa obtenida) /masa total de reactivos experimentales. Esta métrica combinada es probablemente una de las más útiles para que los químicos puedan evaluar qué tan "verde" resulta un proceso en comparación con otros [93].

Para la reacción de glicólisis de PET este parámetro queda expresado como:

$$EMR (\%) = \frac{\text{masa de BHET}}{(\text{masa PET} + \text{masa de EG})} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

El otro coeficiente que se incorpora es la *Intensidad Masica* (MI). La intensidad de masa tiene en cuenta el rendimiento, la estequiometría, los solventes y reactivos usados en la mezcla de reacción expresándose como una relación peso/peso. La masa total incluye todo lo que se usa en un proceso o paso de proceso con la excepción del agua; es decir, reactivos, solventes, catalizadores, etc. La masa total también incluye toda la masa utilizada en ácido, base, sal y lavados con solventes orgánicos y solventes orgánicos utilizados para extracciones, cristalizaciones, o para cambio de solvente. El agua ha sido excluida de los cálculos porque su impacto ambiental no es significativo. En la situación ideal, MI se acercaría a 1.

Para la reacción de glicólisis de PET este parámetro queda expresado como:

$$\text{Intensidad Másica (MI)} = \frac{\text{Masa total usada en cada paso del proceso (Mt)}}{\text{Masa de Producto}}, \text{ siendo que}$$

$$\text{Intensidad Másica (MI)} = \frac{\text{masa de PET} + \text{masa de EG} + \text{masa de catalizador}}{\text{Masa de BHET}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Este parámetro se relaciona con el Factor E a través de la siguiente relación:

$$\text{Intensidad Másica (MI)} = \text{Factor E} + 1 \quad \text{Ecuación 3}$$

El factor E y la IM son coeficientes (no porcentajes) que se relacionan a partir del balance de materia de un proceso químico [94]. Roger Sheldon propuso el factor ambiental

(E) como una medida para cuantificar la cantidad de residuos producidos en un proceso químico, definiendo como “basura” a “cualquier cosa que no sea el producto deseado. Debido a que no es posible cuantificar la cantidad de PET que no reaccionó y la cantidad de oligómeros producidos como productos no deseados, se lo calculará a partir de la relación con la IM.

A partir de los estudios de las actividades catalíticas de los sólidos recuperados, se pudo determinar cuales fueron los sólidos más activos con formación del producto de interés (BHET). A continuación, en la Tabla 6 se muestran los resultados del análisis de los parámetros de la Química Verde:

MUESTRA	CATALIZADOR	EMR (%)	IM (Kg totales en el proceso/kg producto)	FE (Kg de residuo/kg de producto)
PETp	ZnOpila	5,61	17,7	16,7
	O-ZnO	12,8	8,22	7,22
PETb	Co/O-ZnO	20,2	4,95	3,95
	O-ZnO	12,5	7,79	6,79

Tabla 25. Parámetros de la Química Verde obtenidos en la glicólisis de PET

En primer lugar, se debe destacar que únicamente con el empleo de catalizadores se logró despolimerizar el PET a BHET y que los mejores resultados se obtuvieron al emplear un residuo como materia prima. Pensando en el impacto ambiental negativo de la generación de este tipo de residuos y su gran persistencia en los ecosistemas, se deben adoptar tecnologías que mitiguen a dichos efectos. Puntualmente, la glicólisis permite ampliar el ciclo de vida de las botellas de PET más allá de la disposición final, reinsertándose en un nuevo ciclo para convertirse en materia prima de un proceso (reciclado); el monómero es de gran interés económico, los oligómeros intermediarios que se producen podrían ser utilizados como bloques de construcción para la síntesis de poliésteres, y el etilenglicol que se utiliza en exceso podría recuperar del sistema con una simple destilación. Además, que los sólidos recuperados sean empleados como catalizadores aumentan aun más los beneficios del empleo de esta técnica.

Respecto a los parámetros propuestos por la Química Verde, los valores de EMR no son altos ya que el sistema parte de una condición de etilenglicol en exceso (1:8, PET:EG) para favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de monómeros y no a la repolimerización, y en este sentido gran parte de los reactivos empleados no tienen como destino final formar parte del producto de interés.

Por otro lado, el sólido O-ZnO mostró una actividad similar en las muestras estudiadas y los parámetros IM y FE dan idea sobre la generación residuos por formación de productor de interés. Si bien ambos valores no son altos, es lógico que las disminuciones de los mismos se asocian directamente a la cantidad de BHET obtenido y al mejor catalizador. El empleo del óxido mixto mejora notablemente el porcentaje de EMR y reduce casi al 50 % los parámetros IM e FE en comparación con los otros sólidos.

Finalmente, se proponen ensayos a futuro con el objetivo de optimizar la glicólisis disminuyendo el exceso de EG. Este punto es muy importante, ya que con una mirada desde la QV se deben diseñar las reacciones en función de la cantidad de residuos que se generan, con el fin de reducirlos y aumentar la productividad.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Beltrán and A. Marcilla, "Tipos de plasticos, aditivación y mezclado," in *Tecnología de polímeros*, 2011, pp. 44–62.
- [2] E. A. Arriola Lara and F. E. Velasquez Martell, "Evaluación técnica de alternativas de reciclaje de poliestireno expandido (EPS)," 2013.

- [3] A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. M. Fonseca, M. A. N. D. A. Lemos, and F. Lemos, "The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 413–414, pp. 183–191, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2011.11.010.
- [4] J. Aguado, D. P. Serrano, G. S. Miguel, J. M. Escola, and J. M. Rodríguez, "Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, no. 1, pp. 153–161, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.06.004.
- [5] D. K. Ratnasari, M. A. Nahil, and P. T. Williams, "Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 631–637, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2016.12.027.
- [6] J. Coreño-Alonso and M. T. Méndez-Bautista, "Relationship between structure and properties of polymers," *Educ. Quim.*, vol. 21, no. 4, pp. 291–299, 2010, doi: 10.1016/s0187-893x(18)30098-3.
- [7] M. Sajwan, S. Aggarwal, and R. B. Singh, "Forensic characterization of HDPE pipes by DSC," *Forensic Sci. Int.*, vol. 175, no. 2–3, pp. 130–133, 2008, doi: 10.1016/j.forsciint.2007.05.020.
- [8] Universitat de Barcelona, "Características De Los Termoestables," vol. 1, 2013, p. 25.
- [9] Hitachi High-tech Science Corporation, "DSC Measurements of the Polyethylene, the Correlation of Polyethylene Density and Melting," 1986.
- [10] N. F. B. and G. P. B. V. I. SELIKHOVA, Yr. A. ZUBOV, "MELTING TEMPERATURE, HEAT OF MELTING AND CRYSTALLINITY DETERMINATIONS ON POLYETHYLENE BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY," vol. 4, no. July 1976, pp. 759–764, 1977.
- [11] L. Mandelkern, "Crystallization and Melting," *Compr. Polym. Sci. Suppl.*, pp. 363–414, 1989, doi: 10.1016/b978-0-08-096701-1.00048-3.
- [12] H. E. Bair and R. Salovey, "The effect of molecular weight on the structure and thermal properties of polyethylene," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 3, no. 1, pp. 3–18, 1969, doi: 10.1080/00222346908217085.
- [13] G. Widmann, "Información TA: Interpretación de curvas TGA," 2001.
- [14] Embalajes Terra., "Bolsas de polietileno: tipos y aplicaciones." [Online]. Available: <https://www.embalajesterra.com/blog/bolsas-de-polietileno-propiedades-usos/>. [Accessed: 02-Aug-2020].
- [15] J. Momanyi, M. Herzog, and P. Muchiri, "Analysis of thermomechanical properties of selected class of recycled thermoplastic materials based on their applications," *Recycling*, vol. 4, no.

3, 2019, doi: 10.3390/recycling4030033.

[16] J. Samper, M.D.*; Rico, M.I.; Ferrandiz, S.; López, “REDUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO DE POLIESTIRENO EXPANDIDO,” in *I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*, 2008, pp. 23–24.

[17] P. Saltos, I. Chango, M. Aldás, and F. Quiroz, “Reciclaje de Poliestireno Expandido por el Método de Disolución Precipitación,” *Rev. Polítec.*, vol. 36, no. 2, 2015.

[18] Q. Zhou, Y. Wang, C. Tang, and Y. Zhang, “Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE,” vol. 80, pp. 23–30, 2003.

[19] X. Zhang, H. Lei, G. Yadavalli, L. Zhu, Y. Wei, and Y. Liu, “Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5,” *Fuel*, vol. 144, no. December, pp. 33–42, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.013.

[20] J. Lee, E. J. Jang, and J. H. Kwak, “Effect of number and properties of specific sites on alumina surfaces for Pt-Al₂O₃ catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 569, pp. 8–19, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2018.10.004.

[21] C. Morterra and G. Magnacca, “A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species,” *Catal. Today*, vol. 27, no. 3–4, pp. 497–532, 1996, doi: 10.1016/0920-5861(95)00163-8.

[22] R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, *Organic chemistry*. W. Grant Press, 1982.

[23] J. Wu, T. Chen, X. Luo, D. Han, Z. Wang, and J. Wu, “TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS,” *Waste Manag.*, vol. 34, no. 3, pp. 676–682, 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2013.12.005.

[24] H. Richter and J. B. Howard, *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways*, vol. 26, no. 4. 2000.

[25] J. Y. Lee, S. M. Park, S. K. Saha, S. J. Cho, and G. Seo, “Liquid-phase degradation of polyethylene (PE) over MFI zeolites with mesopores : Effects of the structure of PE and the characteristics of mesopores,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 108–109, pp. 61–71, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.08.009.

[26] L. C. Lericci, M. S. Renzini, U. Sedran, and L. B. Pierella, “Tertiary recycling of low-density polyethylene by catalytic cracking over ZSM-11 and BETA zeolites modified with Zn²⁺: Stability study,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 2202–2208, 2013, doi: 10.1021/ef302099e.

[27] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, and A. S. Nizami, “Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, pp. 822–838, 2016, doi:

10.1016/j.psep.2016.06.022.

[28] B. . W. A. Corma, "The Chemistry of Catalytic Cracking," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 25, no. 3, pp. 421–458, 1983.

[29] B. Saha and A. K. Ghoshal, "Model-free kinetics analysis of ZSM-5 catalyzed pyrolysis of waste LDPE," *Thermochim. Acta*, vol. 453, no. 2, pp. 120–127, 2007, doi: 10.1016/j.tca.2006.11.012.

[30] M. Syamsiro, H. Saptoadi, T. Norsujianto, and P. Noviasri, "Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors," *Energy Procedia*, vol. 47, pp. 180–188, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.01.212.

[31] J. Aguado, D. P. Serrano, and J. M. Escola, "Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes : A Review," pp. 7982–7992, 2008.

[32] J. A. Conesa, A. Marcilla, J. A. Caballero, and R. Font, "Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data," vol. 59, pp. 617–633, 2001.

[33] A. Marcilla, M. Beltran, and J. A. Conesa, "Catalyst addition in polyethylene pyrolysis Thermogravimetric study," vol. 59, pp. 117–126, 2001.

[34] Y. V. Kissin, "Chemical Mechanisms of Catalytic Cracking over Solid Acidic Catalysts: Alkanes and Alkenes," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 43, no. 1–2, pp. 85–146, 2001, doi: 10.1081/CR-100104387.

[35] D. P. Serrano *et al.*, "Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking," vol. 49, pp. 257–265, 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.12.014.

[36] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, and A. S. Nizami, "Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, pp. 822–838, 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.06.022.

[37] H. Ohkita *et al.*, "Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 12, pp. 3112–3116, 1993, doi: 10.1021/ie00024a021.

[38] Y. H. Lin and H. Y. Yen, "Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, no. 1, pp. 101–108, 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.006.

[39] M. Guisnet, N. S. Gnep, and F. Alario, "Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 89, no. 1, pp. 1–30, 1992, doi: 10.1016/0926-860X(92)80075-N.

[40] M. Tolinski, "Colorants," in *Additives for Polyolefins*, 2015, pp. 103–116.

[41] J. R. Pierre-YvesleGoff, William Kostka, "Catalytic Reforming," *Springer Handb. of Petroleum Technol.*, vol. 50, no. 5, pp. 85–147, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-49347-3.

- [42] A. G. Buekens and H. Huang, "Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes," vol. 23, pp. 163–181, 1998.
- [43] J. A. Onwudili, N. Insura, and P. T. Williams, "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time," vol. 86, pp. 293–303, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2009.07.008.
- [44] Y. Uemichi, Y. Makino, and T. Kanazuka, "Degradation of polyethylene to aromatic hydrocarbons over metal-supported activated carbon catalysts," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 14, no. 4, pp. 331–344, 1989, doi: 10.1016/0165-2370(89)80008-7.
- [45] I. Salla *et al.*, "Metal Mordenites : Characterization of Multiple Interactions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 2526–2533, 2005.
- [46] Y. F. Shih and R. J. Jeng, "Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of unsaturated polyester-based composites and IPNs by conventional and modulated thermogravimetric analysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 4, pp. 823–831, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.011.
- [47] P. Lettieri, "Chemical Engineering Research and Design Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, no. 12, pp. 1599–1606, 2010, doi: 10.1016/j.cherd.2010.03.012.
- [48] J. F. Mastral, C. Berruero, M. Gea, and J. Ceamanos, "Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 12, pp. 3330–3338, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.06.009.
- [49] A. Emblem, "Plastics properties for packaging materials," *Packag. Technol.*, pp. 287–309, 2012, doi: 10.1533/9780857095701.2.287.
- [50] A. Marcilla, M. I. Beltrán, and R. Navarro, "TG/FT-IR analysis of HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 76, no. 1–2, pp. 222–229, 2006, doi: 10.1016/j.jaap.2005.11.008.
- [51] J. SCHEIRS and W. KAMINSKY, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, WILEY SERI., vol. 2006, no. 9. Australia, 2006.
- [52] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, I. M. I. Ismail, and A. S. Nizami, "Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 119, pp. 239–252, 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2016.09.017.
- [53] W. Kaminsky, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. Chichester, UK: John

Wiley & Sons, Ltd, 2006.

- [54] V. R. Chumbhale, J. S. Kim, S. B. Lee, and M. J. Choi, "Catalytic degradation of expandable polystyrene waste (EPSW) over mordenite and modified mordenites," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 222, no. 1–2, pp. 133–141, 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2004.07.002.
- [55] B. Muneer, M. Zeeshan, S. Qaisar, M. Razzaq, and H. Iftikhar, "Influence of in-situ and ex-situ HZSM-5 catalyst on co-pyrolysis of corn stalk and polystyrene with a focus on liquid yield and quality," *J. Clean. Prod.*, vol. 237, p. 117762, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117762.
- [56] G. Audisio and F. Bertini, "Catalytic Degradation of Polymers: Part III Degradation of Polystyrene * Pier Luigi Beltrame & Paolo Carniti Many studies have been carried out on the mechanism of thermal degradation of polystyrene . Very large amounts of st," vol. 29, pp. 191–200, 1990.
- [57] P. T. Williams and R. Bagri, "Hydrocarbon gases and soils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis," *Int. J. Energy Res.*, vol. 28, no. 1, pp. 31–44, 2004, doi: 10.1002/er.949.
- [58] G. De Puente and U. Sedran, "Recycling polystyrene into fuels by means of FCC: performance of various acidic catalysts," vol. 19, pp. 305–311, 1998.
- [59] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2005.
- [60] J. W. Diehl, J. W. Finkbeiner, and F. P. DiSanzo, "Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes in Gasolines by Gas Chromatography/Deuterium Isotope Dilution Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Anal. Chem.*, vol. 65, no. 18, pp. 2493–2496, Sep. 1993, doi: 10.1021/ac00066a016.
- [61] R. Aguado, M. Olazar, M. J. San José, B. Gaisán, and J. Bilbao, "Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor," *Energy and Fuels*, vol. 16, no. 6, pp. 1429–1437, 2002, doi: 10.1021/ef020043w.
- [62] José F. Mastral, and César Berrueco, and J. Ceamanos*, "Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series," 2006, doi: 10.1021/EF060007N.
- [63] I. Barbarias *et al.*, "Pyrolysis and in-line catalytic steam reforming of polystyrene through a two-step reaction system," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 122, pp. 502–510, 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.10.006.
- [64] M. Freund, R. Csikos, S. Keszthelyi, and G. . Mozes, *Paraffin Products*. 1983.
- [65] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, and M. Olazar, "Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 230–237, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.012.

- [66] P. T. Williams and H. M. Chishti, "Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst," vol. 55, pp. 217–234, 2000.
- [67] E. Rodríguez, A. Gutiérrez, R. Palos, F. J. Vela, J. M. Arandes, and J. Bilbao, "Fuel production by cracking of polyolefins pyrolysis waxes under fluid catalytic cracking (FCC) operating conditions," *Waste Manag.*, vol. 93, pp. 162–172, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.05.005.
- [68] S. Kuppusamy *et al.*, "An Overview of Total Petroleum Hydrocarbons," *Total Pet. Hydrocarb.*, no. Who 1982, pp. 1–27, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-24035-6_1.
- [69] T. P. H. Dro and T. P. H. Gro, "Utilizing TPH GRO , DRO and ORO Effectively and Understanding Overlap of these Ranges," pp. 4–8.
- [70] ALS Environmental, "Petroleum Hydrocarbon Ranges Petroleum Fractions by Carbon Range," p. 57, 2014.
- [71] K. S. Khuong, W. H. Jones, W. A. Pryor, and K. N. Houk, "The mechanism of the self-initiated thermal polymerization of styrene. Theoretical solution of a classic problem," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 4, pp. 1265–1277, 2005, doi: 10.1021/ja0448667.
- [72] N. M. Aljabri, Z. Lai, N. Hadjichristidis, and K. W. Huang, "Renewable aromatics from the degradation of polystyrene under mild conditions," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 8, pp. 983–989, 2017, doi: 10.1016/j.jscs.2017.05.005.
- [73] T. Imaoka *et al.*, "Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/s41467-017-00800-4.
- [74] A. Valavanidis, N. Iliopoulos, G. Gotsis, and K. Fiotakis, "Persistent free radicals, heavy metals and PAHs generated in particulate soot emissions and residue ash from controlled combustion of common types of plastic," *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 277–284, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.019.
- [75] T. D. Nelin, A. M. Joseph, M. W. Gorr, and L. E. Wold, "Direct and indirect effects of particulate matter on the cardiovascular system," *Toxicol. Lett.*, vol. 208, no. 3, pp. 293–299, 2012, doi: 10.1016/j.toxlet.2011.11.008.
- [76] X. Zhou, L. J. Broadbelt, and R. Vinu, *Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass*, 1st ed., vol. 49. Elsevier Inc., 2016.
- [77] D. Vallero, *The Science of Air Pollution*. 2014.
- [78] L. C. Damonte, M. A. Hernández-Fenollosa, M. Meyer, L. Mendoza-Zélis, and B. Marí, "Structural and magnetic properties in mechanically alloyed Zn_{1-x}CoxO semiconductor powders," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 398, no. 2, pp. 380–384, 2007, doi: 10.1016/j.physb.2007.04.085.

- [79] ALMA GUADALUPE MARTÍNEZ PATLÁN. SALTILLO, "TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICAS EN EL RECICLADO DEL POLIETILENTEREFTALATO," 2007.
- [80] O. HERRERA and S. ESTELLA, "INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE CATALIZADORES Ni/Zn/Al TIPO HIDROTALCITAS EN LA SELECTIVIDAD A BIS-(2-HIDROXIETIL) TEREFTALATO EN LA REACCIÓN DE GLICOLISIS DE PET POSTCONSUMO," p. 79, 2016.
- [81] B. Demirel, A. Yaraş, and H. Elçiçek, "Crystallization Behavior of PET Materials," *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. Cilt*, vol. 13, no. 1, pp. 26–35, 2011.
- [82] J. S. Mora, "Comportamiento térmico y mecánico del poli (etilén tereftalato)(PET) modificado con resinas poliméricas basadas en bisfenol-A," p. 104, 2003.
- [83] Y. Kong and J. N. Hay, "Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer (Guildf)*., vol. 44, no. 3, pp. 623–633, 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00814-5.
- [84] F. Pardal and G. Tersac, "Kinetics of poly (ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol . Part II : Effect of temperature , catalyst and polymer morphology," vol. 92, 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.008.
- [85] M. V. Gallegos, "Estudio del uso de óxidos de metales de transición obtenidos a partir del reciclado de pilas como fases activas y soportes en la remoción de compuestos orgánicos volátiles y otras aplicacionesEstudio del uso de óxidos de metales de transición obtenidos a," Universidad Nacional de La Plata, 2017.
- [86] C. W. Na, H. S. Woo, I. D. Kim, and J. H. Lee, "Selective detection of NO₂ and C₂H₅OH using a Co₃O₄-decorated ZnO nanowire network sensor," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 18, pp. 5148–5150, 2011, doi: 10.1039/c0cc05256f.
- [87] F. Rubio-Marcos, V. Calvino-Casilda, M. A. Bañares, and J. F. Fernandez, "Novel hierarchical Co₃O₄/ZnO mixtures by dry nanodispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol," *J. Catal.*, vol. 275, no. 2, pp. 288–293, 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.08.009.
- [88] C. Y. Fu, C. L. Chang, C. S. Hsu, and B. H. Hwang, "Electrostatic spray deposition of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 1, pp. 28–35, 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.10.041.
- [89] M. Imran *et al.*, "Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 4, pp. 904–915, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.007.
- [90] F. Pardal and G. Tersac, "Kinetics of poly (ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol . I . Evolution of liquid and solid phases," vol. 91, pp. 2840–2847, 2006, doi:

10.1016/j.polymdegradstab.2006.09.009.

[91] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 6, pp. 1022–1028, 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007.

[92] M. del C. Doria Serrano, "Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente," *Educ. Química*, vol. 20, no. 4, pp. 412–420, 2009, doi: 10.1016/s0187-893x(18)30044-2.

[93] P. T. Anastas, D. J. Constable, and C. Jiménez-gonzález, *Handbook of Green Chemistry Concepción Jiménez-González*, vol. 11. .

[94] D. J. C. Constable, A. D. Curzons, and V. L. Cunningham, "Metrics to 'green' chemistry - Which are the best?," *Green Chem.*, vol. 4, no. 6, pp. 521–527, 2002, doi: 10.1039/b206169b.

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

Teniendo en cuenta todos los efectos negativos que tienen los residuos plásticos en el medio ambiente, es necesario cambiar de paradigma y pensar más allá de la disposición final considerando los principios de la Química Verde y de la economía circular. Con esta premisa, este trabajo de Tesis Doctoral ha estudiado diferentes tecnologías de reciclado terciario de residuos plásticos domiciliarios.

Por un lado, se estudiaron los procesos de craqueo térmico y catalítico de Polietileno de Alta (HDPE) y Baja Densidad (LDPE) y Poliestireno (PS) con el objetivo de producir combustibles o sólidos que pueden ser utilizados como fuente de energía. La segunda tecnología de reciclado, se orientó a la recuperación del monómero del Polietilentereftalato (PET) por medio del proceso de glicolisis y se estudió la actividad catalítica de óxidos metálicos provenientes del reciclado de pilas y baterías ión-Li.

El estudio de la pirólisis térmica y catalítica se llevó a cabo por un lado con la técnica de TGA acoplada a FTIR para analizar los gases generados en el proceso y, por otro lado, en un reactor de dos etapas, uno de pirolisis térmica y otro catalítico. Se utilizaron polímeros comerciales y provenientes de residuos domiciliarios, realizándose las experiencias en ausencia y presencia de catalizadores, ZSM-5, γ -Al₂O₃ y Pt- γ Al₂O₃. Los resultados han mostrado en líneas generales que hay una fuerte dependencia entre polímero y catalizador:

(i) En el caso del LDPE tanto la muestra comercial como la de la bolsa transparente de alimentos, se observa que los catalizadores con mayor densidad superficial de sitios ácidos producen la mayor reducción de temperatura, siendo el efecto mucho más importante en la ZSM-5. El proceso genera la formación de parafinas, olefinas e hidrocarburos aromáticos.

(ii) El craqueo del LDPE azul mostró un comportamiento muy diferente. Sólo al usar la zeolita se observó una disminución de la temperatura tanto inicial como máxima, aunque la misma es menor que al usar LDPE comercial y transparente. El análisis FTIR de la atmósfera de reacción para la ZSM-5 permitió detectar la presencia de un grupo CN posiblemente proveniente de la materia prima de la pintura (Azul de Prusia). El aumento de la temperatura inicial y final observado en los catalizadores γ -Al₂O₃ y Pt- γ Al₂O₃ podría ser

consecuencia de una fuerte adsorción de estos grupos en la superficie del catalizador debido a una competencia entre los grupos $C\equiv N$ por los sitios ácidos con las distintas especies C que se forman en el craqueo.

(iii) El proceso para la muestra HDPEc hay una disminución de la temperatura la cual es función de la acidez superficial del sólido $ZSM-5 < Pt-YAl_2O_3 < Y-Al_2O_3$.

(iv) Al realizar una comparación entre las muestras HDPEc con la HDPEb frente al sólido ZSM-5 se observó en la muestra basura una menor temperatura inicial, final y ΔT_{max} lo que señala que la zeolita craquea selectivamente según las propiedades estructurales y físicas del polímero.

(v) El análisis FTIR detectó grupos del tipo C-C, C=C y =C-H en presencia de los tres catalizadores y aromáticos sólo en el caso de $Y-Al_2O_3$ y ZSM-5. Es probable que la estructura del HD independientemente de su naturaleza sumado a la acidez total del catalizador afecte el proceso de aromatización en el sólido $Pt-YAl_2O_3$.

(vi) Los productos de reacción en el reactor del HDPE mostraron sólo la formación de ceras con distinto grado de cristalinidad dependiendo de la procedencia comercial (microcristalina) o basura (intermedia).

(vii) El proceso de craqueo de PSb únicamente cuando se utiliza el $Pt-YAl_2O_3$ se observa una disminución en la ΔT_{max} . Con la ZSM-5 y con $Y-Al_2O_3$ hay un aumento de esta diferencia de T, siendo más notoria en la zeolita con un aumento de 19 °C.

(viii) El análisis FTIR de los gases del craqueo de PS muestra que hay formación de benceno en presencia de catalizador, mientras que se detectan bandas de benceno monosustituido en el proceso térmico.

(ix) Los resultados del craqueo catalítico de PSb muestran la formación de hidrocarburos del rango Nafta y Kerosene. Este resultado permite proponerlo como materia prima para la producción de *Jet Fuel*, ya que los combustibles más comúnmente utilizados tienen una distribución de números de carbonos entre C_4-C_{12} (Jet A) y C_8-C_{17} (Jet B).

(x) El análisis HAPs muestra que la presencia del catalizador reduce el número de moléculas con tres anillos bencénicos respecto de la formación de cinco anillos que predomina en el pirólisis térmica.

Por lo que se refiere al reciclado químico de Polietilentereftalato, se ha adoptado una tecnología que utiliza a dos corrientes de residuos distintas como reactivos (PET) y catalizadores en el proceso (ZnO y CoOx proveniente de pilas y baterías ión-Li).

Respecto a los sólidos evaluados como catalizadores, el metal Zinc es más activo que el Cobalto y al dopar los óxidos de Zinc (O-ZnO, C-ZnO y ZnOc) con óxido de Cobalto recuperado la actividad catalítica se modifica, y se logra mejorar la actividad catalítica notablemente cuando se obtiene ZnO a partir de una sal de oxalato alcanzando un rendimiento de BHET del 80 %. Este fenómeno podría deberse a los distintos tipos de defectos presentes en el ZnO y a modificaciones electrónicas del dopado que originan sitios ácidos superficiales que facilitan la despolimerización química. Los resultados de las caracterizaciones por FTIR, SEM-EDS, DSC Y RMN ^1H y ^{13}C permiten concluir que las técnicas de extracción y purificación del producto empleadas han sido exitosas ya que en todas las condiciones evaluadas el producto que se obtuvo fue monómero BHET de interés con elevada pureza.

Finalmente, se ha demostrado que los residuos plásticos y electrónicos pueden ser gestionados sosteniblemente con el empleo de técnicas de reciclado diseñados bajo la premisa de la Química Verde “mejor prevenir que remediar” y potenciando procesos que empleen catalizadores para una mejor eficiencia energética.

PERSPECTIVAS A FUTURO

PERSPECTIVAS A FUTURO

Se propone continuar con los estudios de la pirólisis térmica y catalítica de residuos plásticos, evaluando mezclas de los mismo y otros catalizadores ácidos. Las experiencias realizadas a futuro se encontrarán enmarcadas en el proyecto institucional del CINDECA denominado *Valorización de Residuos para la Obtención catalítica de Jet Fuel*.

En la línea de investigación del reciclado de PET se propone comenzar con el efecto de los colorantes en botellas en el reciclado del monómero utilizando los mismos sistemas catalíticos de esta Tesis y catalizadores Core-Shell de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ dopados con Co para facilitar su separación en el proceso por magnetismo.

Cabe destacar que durante el desarrollo de este trabajo de Tesis se publicaron los siguientes trabajos:

- C. Fuentes, J.E. Colman Lerner, P. Vazquez, J. Sambeth. 2020. Analysis of the emission of PAH in the thermal and catalytic pyrolysis of polystyrene. *Catalysis Today*. Aceptado.
- Cynthia A. Fuentes, María V. Gallegos, Juan R. García, Jorge Sambeth, Miguel A. Peluso. 2019. Catalytic glycolysis of poly(ethylene terephthalate) using zinc and cobalt oxides recycled from spent batteries. *Waste and Biomass Valorization*.
- Cynthia Fuentes, Patricia Vázquez, Jorge Sambeth. 2019. Análisis del cracking catalítico de polietileno por la técnica TGA-FTIR. *Acta del Congreso: XXI Congreso Argentino de Catálisis*.
- C. A. Fuentes, C. G. Marcoccia, M. V. Gallegos, D. Moyano, M. A. Peluso y J. E. Sambeth. 2018. Estudio de óxidos preparados a partir del reciclado de pilas y baterías ion-li como catalizadores para la glicólisis de PET. *Acta del Congreso: IV Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos*.
- Cynthia Fuentes, María Victoria Gallegos, Franco Dubois, Andres Peluso y Jorge Sambeth. 2018. Glicólisis de PET empleando como catalizadores sólidos recuperados de pilas alcalinas y baterías ion-Li agotadas. *Acta del Congreso: 3ra Reunión de Jóvenes Investigadores de Ciencia y Tecnología*.
- Fuentes Cynthia, Marcoccia Carla, Moyano Darío, Peluso Andrés y Sambeth Jorge. 2017. Reciclado químico de Polietilentereftalato empleando sólidos recuperados de baterías agotadas como catalizadores de la glicólisis. *Acta de Congreso: III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental*, 338-343.
- Fuentes Cynthia, Marcoccia Carla, Moyano Darío, Peluso Andrés y Sambeth Jorge. 2017. Reciclado químico de Polietilentereftalato empleando sólidos recuperados de baterías agotadas como catalizadores de la glicólisis. *Acta de Congreso: III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental*, 338-343.
- Fuentes Cynthia, Gallegos María Victoria, Moyano Darío, Peluso Andrés, Cortizo Susana Sambeth Jorge. 2017. Glicólisis de PET usando como catalizadores sólidos recuperados de pilas. *Acta de Congreso: XX Congreso Argentino de Catálisis*.

- Fuentes Cynthia, Patricia Vazquez y Jorge Sambeth. Desarrollo de matrices silíceas para reacciones de craqueo catalítico de tereftalato de polietileno (PET). Estudios preliminares. 2016. Acta de Congreso: XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Igal Katherine, Fuentes Cynthia, Arreche Romina y Patricia Vazquez. 2016. Obtención de matrices silíceas dopadas con carbón extraído del reciclado de las pilas. Acta de Congreso: 4° Taller Argentino de Ciencias Ambientales.

ANEXO

APENDICE I. Determinación de Superficie Específica

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie sólida. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una monocapa. Este es el principio del método Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T)[1]. El método clásico para determinar áreas superficiales se basa en admitir cantidades crecientes de un gas, generalmente nitrógeno, que se adsorbe sobre el material sólido que ha sido previamente secado, pesado y librado de gases y vapores adsorbidos por calentamiento haciendo vacío, midiendo el volumen de N_2 adsorbido y la presión de equilibrio. El equipo opera a presiones que pueden variarse desde 10^{-3} torr hasta la presión atmosférica. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal del nitrógeno (77 K). Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones de equilibrio en la cámara de adsorción. Graficando volúmenes vs. presión se obtiene la isoterma de adsorción. Aplicando la ecuación BET a dicha isoterma se obtiene la cantidad de moléculas de gas adsorbido en la monocapa. Conociendo la superficie efectiva por molécula (nm) en la monocapa, se calcula la superficie específica multiplicando la cantidad de moléculas adsorbidas por nm.

Cuando se estudia a temperatura constante la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa p/p_0 en el intervalo $0 < p/p_0 < 1$, donde p =presión parcial del adsorbato y p_0 =presión de vapor del adsorbato, el resultado es una isoterma de adsorción-desorción.

Las isotermas pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (Figura I.1). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada.

De acuerdo con la (IUPAC) las isotermas de adsorción pueden corresponder a alguno de los seis tipos mostrados en la Figura I.1 [2].

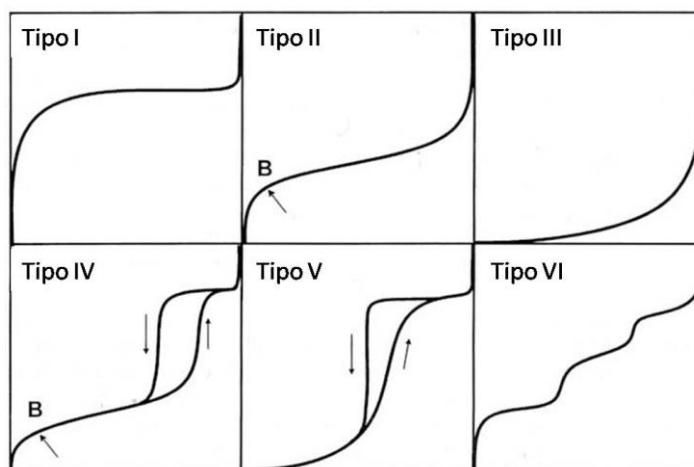


Figura I.1. Los seis tipos de isothermas de adsorción física según la clasificación de IUPAC

Tipos de Isothermas de Adsorción física de gases

- Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm).
- Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. El punto B indica el cubrimiento de la monocapa completo y el comienzo de la adsorción en multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos (diámetro medio de poros > 50 nm).
- Tipo III: Es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.
- Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos (diámetro medio de poros entre 2 y 50 nm). La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido, por lo tanto, el proceso

de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen de gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una curva que recorre otro camino.

- Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrar este tipo de isothermas.
- Tipo VI: Denominada también isoterma escalonada, es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos de análisis de los valores representados en las isothermas de adsorción con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros. Entre ellos, el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) es el más utilizado y aceptado como procedimiento standard para la determinación de áreas superficiales de un amplio rango de polvos finos y materiales porosos. A través de este método se determina la cantidad de N₂ gaseoso adsorbido sobre la superficie de adsorbato, en equilibrio al punto de ebullición normal (-195,8° C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Para medir el área superficial y la distribución de poros se recurre al método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, que consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido requerida para cubrir la superficie libre del adsorbato, con una capa del espesor de una molécula del mismo, volumen de monocapa (V_m). El área

superficial es igual al V_m multiplicado por el área cubierta por el volumen unitario del gas. Usando N_2 , el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$SBET (m_2/g) = 4,35 \times V_m (cm_3 (CNTP)/g)$$

Donde:

4,35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N_2

CNTP: condiciones normales de temperatura y presión

Para el análisis BET, el sólido es desgasificado, pesado y enfriado a $-196^\circ C$. Luego se introduce el nitrógeno gaseoso que es adsorbido sobre la muestra. Se registran, por medio de transductores, los cambios de presión producidos que permiten calcular los volúmenes de gas y de este modo la cantidad de nitrógeno adsorbido. Pese a que el modelo de BET ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo, es el método más ampliamente usado para determinar área superficial de sólidos. En el rango de presiones relativas 0,05-0,35 es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el V_m computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos. En este caso es recomendable utilizar el término área aparente.

APENDICE II. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es un método estándar para la caracterización de catalizadores y es generalmente utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en un sólido, así como también como una medida del tamaño de partícula. También es posible seguir los cambios estructurales que ocurren en un sólido al ser calentado, mediante DRX “in situ”. La difracción de rayos X (DRX) se refiere a la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. Los diagramas de difracción se utilizan para deducir el arreglo de las partículas en el retículo de un sólido. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comparables con la magnitud de las distancias interatómicas en un cristal, por lo que una red cristalina es capaz de difractar dichos rayos. Un patrón de difracción es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X. Cuando rayos X inciden sobre dos planos paralelos, cada plano dispersa ondas (Figura II.1).

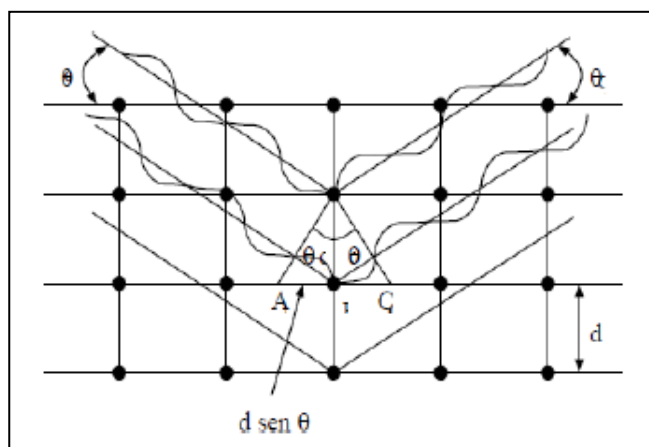


Figura II. 1. Ondas incidiendo entre planos paralelos

La onda superior es dispersada por un átomo del primer plano, mientras que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estos dos rayos vuelvan a entrar en fase después de la difracción, o sea, que ocurra un máximo en el patrón de difracción a cualquier ángulo de incidencia θ (respecto a los planos cristalinos hkl) debe de satisfacerse la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1)$$

Siendo:

d_{hkl} = distancia entre los planos (hkl)

n = orden de la difracción

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes

APENDICE III. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La región más usada del espectro electromagnético infrarrojo (IR), donde ocurren las resonancias para las frecuencias de vibración molecular, está comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . Mientras que los modos vibracionales involucran el movimiento de todos los átomos en la molécula, el movimiento vibracional asociado a una frecuencia dada está dominado, usualmente, por el movimiento de unos pocos átomos o un grupo de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en masa o en constante de fuerza para un dado átomo, o átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada frecuencia de grupo. Estas frecuencias son características de un grupo de átomos, más o menos independientes de la estructura del resto de la molécula.

El principio de funcionamiento de esta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

APENDICE IV. La microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) es una técnica muy utilizada para el análisis de características micro-estructurales de sólidos y proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de las muestras, lo que la convierte en una de las técnicas imprescindibles para distintos tipos de estudios, tanto sobre material biológico como en el campo inorgánico.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde 25000-50000 nm hasta aproximadamente 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual.

Dicho haz electrónico producido es desplazado sobre toda la superficie de la muestra, a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y vueltas. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Con ellos se obtiene una imagen de apariencia tridimensional del objeto.

Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interaccionado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Una imagen originada por estos electrones revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida.

Como el tamaño de la pantalla es fijo, una mayor magnificación puede conseguirse reduciendo el área barrida sobre la muestra. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200000x, con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear: el menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones[3].

En el caso en que la muestra no sea buena conductora, cuando el haz de electrones incide sobre su superficie se produce una acumulación de electrones generando una región de carga que puede deflactar el haz incidente en los reiterados barridos, lo que lleva a una distorsión en la imagen. Por lo tanto, para evitar esto, se suele recubrir la muestra con una película de material conductor como oro, cobre, oro-paladio, carbono, entre otros.

Una capacidad adicional del microscopio electrónico es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDAX) permite obtener información química del bulk de los elementos presentes en la muestra y, mediante la selección de una longitud de onda característica, realizar un mapeo de los distintos elementos. El bombardeo de electrones sobre la muestra genera rayos X que son exhaustivamente analizados. Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopia dispersiva en energía, EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*) o EDAX [4]. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultánea de la misma área. Los rayos X generados por bombardeo electrónico pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en la muestra. Para realizar el análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra se deben medir precisamente sus longitudes de onda, o energías, y las correspondientes intensidades.

Para que los procedimientos de corrección desarrollados para análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones.

Un espectro EDS consiste sólo en una representación de la frecuencia con la que se reciben los rayos X para cada nivel de energía. En dicho espectro, normalmente, aparecen una serie de picos correspondientes a los niveles de energía para los cuales se han recibido la mayoría de los rayos X. Cada uno de estos picos es único para cada átomo en particular, pudiendo establecerse, de este modo, la correspondencia con un determinado elemento. La información obtenida de esta forma se denomina análisis EDS cualitativo. De este modo, pueden detectarse elementos cuyo número atómico se encuentra entre el del berilio y el del uranio. El valor mínimo para el límite de detección varía desde 0,1 hasta unas pocas unidades de porcentaje en peso, dependiendo del elemento y de la matriz.

En los análisis cuantitativos de muestras planas y bien pulidas, las intensidades de las líneas de rayos X del espécimen son comparadas con aquellas originadas por estándares (patrones) de composición conocida. Cuanto mayor sea el pico en el espectro, mayor será la concentración de dicho elemento en el espécimen. Las intensidades medidas requieren ciertas correcciones instrumentales, incluyendo la eliminación del espectro continuo, fotones emitidos por electrones desacelerados en las colisiones con átomos. La composición en el punto analizado es calculada a partir de las intensidades, corregidas por la "matriz de correcciones", que tiene en cuenta los diferentes factores que gobiernan la relación entre intensidad y composición. Esto es lo que comúnmente se conoce con el nombre de correcciones ZAF. Dichos factores de corrección son individuales y dependen del número atómico (Z), de la absorción (A) y de la fluorescencia (F). La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor de $\pm 2\%$ y los límites de detección están alrededor de 100 ppm (mg/l) en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm (mg/l) en circunstancias excepcionales.

Finalmente, también es posible obtener mapas elementales. La intensidad de los rayos X característicos se mide en relación con la posición lateral sobre la superficie de la muestra. Por tanto, variaciones en la intensidad de los rayos X indican concentraciones elementales relativas a lo largo de dicha superficie. Los mapas se elaboran utilizando la intensidad de brillo de la imagen como una función directa de la concentración local de

el(los) elemento(s) presente(s). La resolución lateral puede alcanzar hasta un máximo de 1 μm .

En resumen, la información que puede obtenerse a partir de esta técnica puede ser muy diversa:

- Topográfica: características superficiales de los sólidos, su apariencia y su textura a escala nanométrica,
- Morfológica: la forma, el tamaño y la disposición de las partículas constituyentes del sólido,
- Composicional: los elementos y compuestos que forman parte del objeto y la cantidad relativa de los mismos,
- Cristalográfica: la disposición de los átomos en el sólido.

APENDICE V. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en la variación de peso que sufre una muestra a medida que se incrementa la temperatura, en una atmósfera controlada. Es una técnica cuantitativa ya que los cambios que se producen en la muestra derivan en variaciones de peso que son registradas directamente. A partir de un termograma, la cuantificación de la pérdida o ganancia de masa para un cierto cambio puede hacerse mediante proyecciones horizontales sobre el eje de masa, pero en muchos casos (transformaciones simultáneas o sobrepuestas) la apariencia del termograma no permite una determinación gráfica directa; además, no siempre es fácil, establecer los puntos de inflexión de las curvas, con lo cual, no es simple localizar la temperatura de la transición. Entonces se recurre a la representación de la derivada de la masa en función de la temperatura. El análisis termogravimétrico derivativo (DTG), que se sobrepone al análisis termogravimétrico (TGA), reviste gran importancia ya que permite establecer temperaturas, determinar los puntos de velocidad máxima de pérdida de masa y con ello, realizar estudios cinéticos de las transformaciones térmicas.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) es un método calorimétrico que consiste en proporcionar un flujo de calor a la muestra y a un material de referencia. Tanto la muestra como la referencia se encuentran en celdas con un sensor y una resistencia de calentamiento independiente. Las resistencias mantienen a las celdas a una temperatura programada TP.

Las temperaturas instantáneas de la muestra (TM) y de la referencia (TR) se miden y se comparan continuamente con TP, de manera que el sistema trabaja para que la energía suministrada en cada momento por las resistencias, a la muestra y a la referencia (EM y ER, respectivamente) sea función de la diferencia de temperatura:

$$EM = WM (TM-TP)$$

$$ER = WR (TR-TP)$$

Donde:

WM y WR son constantes propias de cada material.

Se registran las diferencias de energía ($\Delta E = E_M - E_R$) que hay que suministrar a la muestra y/o a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas cuando la muestra sufre una transición térmica (Figura V.1).

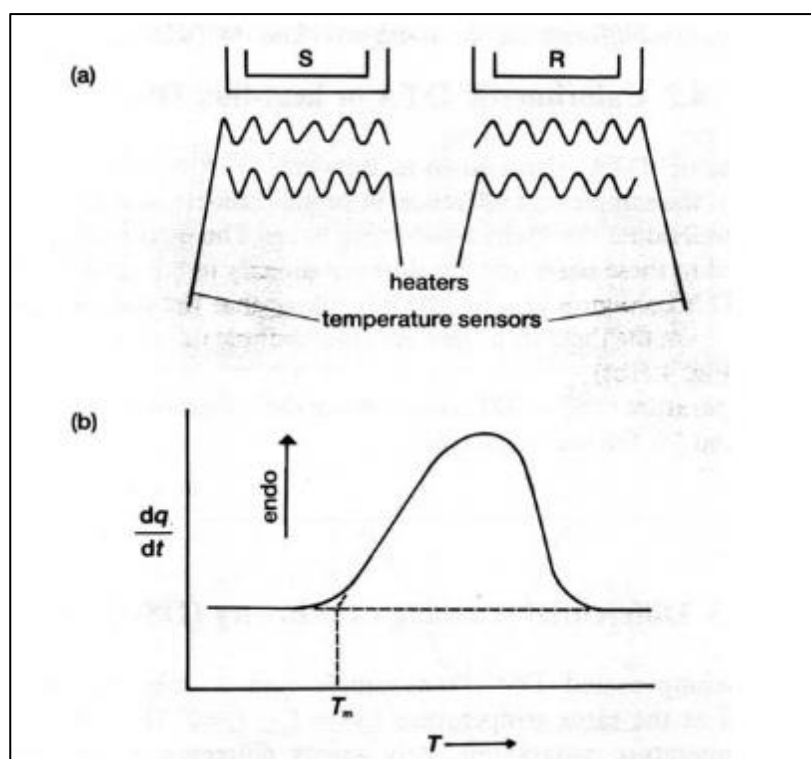


Figura V.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). (a) Aparato (S = muestra, R = Referencia); (b) curva típica DSC

Debido a que la energía térmica es equivalente a la energía absorbida o liberada en esta transición, se genera una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. Los cambios en la línea de base reflejan cambios en la capacidad calorífica de la muestra. Por un lado, los picos endotérmicos se representan en la dirección negativa respecto a la línea de base y corresponden al incremento de calor de transferencia de la muestra en comparación con la referencia, como en el caso de los procesos de deshidratación y fusión. En cambio, las respuestas exotérmicas se registran en la dirección positiva y se

corresponden a cambios en la fase cristalina y procesos de oxidación. En ambos casos, el área bajo la curva será proporcional al cambio energético sufrido por la muestra.

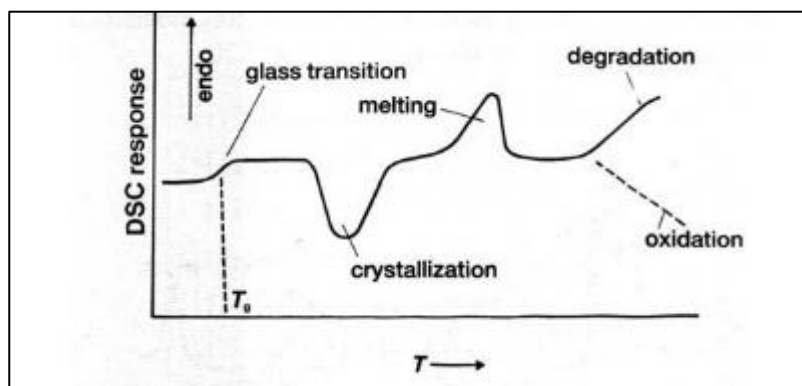


Figura V.2. Perfil DSC de un típico polímero orgánico [5]

APENDICE VI. Análisis TGA acoplado a un espectrómetro FTIR

En el análisis termogravimétrico los termogramas representan la variación (pérdida o ganancia de masa) en función de la temperatura del sistema; en ciertos diseños, en el correspondiente a este trabajo el fluido gaseoso se desplaza y se lleva hacia un detector (infrarrojo) con lo cual, se accede a una identificación acertada de las sustancias que evolucionan como consecuencia del tratamiento térmico. En este contexto, los protocolos experimentales del análisis termogravimétrico pueden requerir ajustes y calibración que recaen sobre el registro de la temperatura, la rampa de temperatura, el flujo de gas, la morfología y material de los crisoles, la microbalanza y la posición de los picos. En forma ideal, la temperatura que aparece en el termograma debe ser la temperatura de la muestra. La rampa de temperatura del horno se controla con un programador electrónico que produce una deriva lineal en el rango de análisis. El flujo de gas, cuando no se trata de una atmósfera fija, no solo afecta la balanza, sino que proporciona el medio de reacción y desaloja las sustancias volátiles generadas por la descomposición de la muestra. Para revisar la posición de las señales, bajo ciertas condiciones de operación, se utilizan sustancias de referencia como oxalatos de metales alcalinotérreos [6]. Debido a que el análisis de los espectros resulta ser muy complejo para los termoplásticos, se han tenido varias consideraciones para poder explicar el mecanismo de pirólisis de cada uno de ellos. En primer lugar, se identificó que las regiones que contienen a los máximos de absorción comienzan a observarse a partir 20 minutos (aproximadamente 400 °, Figura 8) coincidiendo con los datos de las temperaturas iniciales de degradaciones de los termogramas, y es por ello que se decidió mostrar los espectros de temperaturas incluidas en las etapas de descomposición. En segundo lugar, se realizó la conversión de los datos de tiempo vs intensidad a temperatura vs intensidad en base a la rampa de calentamiento de 20 °C/min. Se debe mencionar que los espectros no proporcionan las temperaturas exactas para dichas emisiones ya que hay un retraso de pocos segundos por el trayecto de la línea de transferencia entre ambos equipos.

APENDICE VII. Resonancia Magnética Nuclear

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la Figura VII.1, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

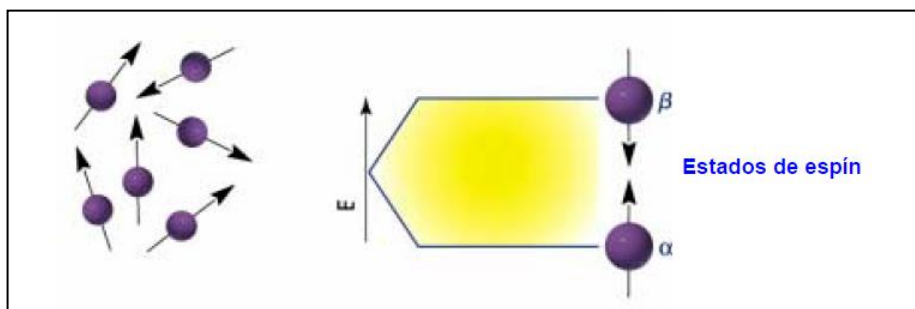


Figura VII.2. Estados de espín

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética

nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometido [7].

APENDICE VIII. Identificación de hidrocarburos en muestras líquidas

Los hidrocarburos son una numerosa familia de compuestos formados principalmente por carbono e hidrógeno. Su presencia en el medio ambiente puede tener dos orígenes:

-Hidrocarburos derivados del petróleo, provenientes del uso y almacenamiento habitual o derrames accidentales de productos como el petróleo, gasóleo, gasolina, keroseno, aceites lubricantes, aceites de transformador, fuels, asfalto, etc.

-Hidrocarburos de fuentes naturales, entre los que estarían terpenos (p.ej. limoneno o pineno), fitano, pristano, escualeno, etc.

Puesto que los hidrocarburos de petróleo son mezclas de numerosos compuestos, en cualquier estudio medioambiental de contaminación por hidrocarburos siempre es fundamental disponer del valor total de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) presentes en las muestras, independientemente de que también puedan ser requeridos análisis específicos adicionales de algunos de los compuestos individuales.

Los crudos de petróleo se pueden dividir en términos generales en parafínicos, asfálticos y crudos. Los aceites crudos parafínicos están compuestos de hidrocarburos alifáticos (parafinas), cera de parafina (alifáticos de cadena más larga) y aceites de alto grado. La nafta es la fracción de parafina más ligera, seguida de las fracciones de queroseno. Los aceites crudos asfálticos contienen mayores concentraciones de cicloalifáticos y aceites lubricantes de alta viscosidad. Los solventes de petróleo son el producto de la destilación de petróleo crudo y generalmente se clasifican por rangos de punto de ebullición. Los lubricantes, grasas y ceras son fracciones de aceites crudos de alto punto de ebullición. Las fracciones más pesadas y sólidas de los crudos son los residuos o el betún.

La mayor parte de los combustibles, disolventes y aceites derivados del petróleo pueden identificarse mediante Cromatografía de Gases con detector de ionización de flama (GC-FID). La cantidad de hidrocarburos de petróleo en una sección específica de un cromatograma basada en el tiempo de retención de alcanos puros como el hexano, heptano, octano, etc., por ejemplo C6-C7, C7-C8, C8-C9 etc. Los hidrocarburos de cadena

lineal (alcanos) tienen tiempos de retención que se incrementan regularmente con el número de átomos de carbono. Estos tiempos de retención se usan para dividir un cromatograma en rangos de carbono y el TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) de un rango de carbono se define como el área de un rango de la muestra comparado con el área del mismo rango del estándar de referencia. Los rangos de carbono de algunas aplicaciones típicas son:

- C4-C12, Gasolina, GRO
- C4-C16, Jet Fuel JP-4
- C9-C16, Keroseno, Parafina, Fuel Oil nº 1
- C9-C20, Diesel nº 2, DRO
- C12-C32, Fuel Oil nº 6
- C18-C40/C50, Aceite de Motor
- C4-C40/C50, Aceite Crudo

Los acrónimos TPH GRO, TPH DRO y TPH ORO representan los hidrocarburos totales de petróleo en el rango de gasolina, diesel y petróleo respectivamente. Es importante reconocer que estas pruebas no son pruebas de gasolina, combustible diesel o petróleo específicamente, sino más bien hidrocarburos de petróleo que están en el "rango" de los que se encuentran en la gasolina, el combustible diesel o el aceite.

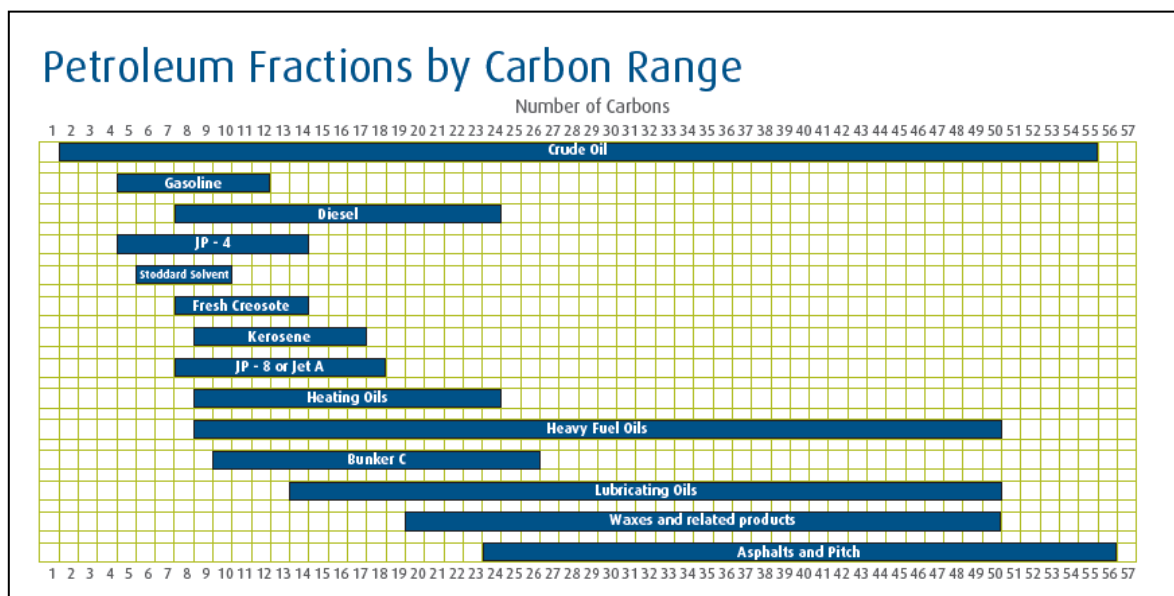


Figura 1. Cortes de petróleo según el rango de carbonos

BIBLIOGRAFIA

- [1]J. M. and W. J. T. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 47, pp. 11560–11560, Nov. 1997, doi: 10.1021/ja975538s.
- [2]J. R. F. R. K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, no. 3. 1998.
- [3]M. E. C. Josefina Méndez, Ana María Rodríguez-Torres, "Principios básicos del microscopio electrónico de barrido - Dialnet," *II Reun. Científica en Biol. Cel. y Mol. técnicas Microsc. micromanipulación y análisis imagen*, 1994.
- [4]"Catalyst characterization: physical techniques for solid materials," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 118, no. 2, p. N16, 1994, doi: 10.1016/0926-860x(94)80324-2.
- [5]L. Sanchez, "Análisis térmico: TG y DTA," 2016.
- [6]A. M. Z. ARÉVALO, "APROXIMACIÓN CONCEPTUAL AL ANÁLISIS TÉRMICO Y SUS APLICACIONES," Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [7]G. de síntese Orgânica, "Tema 10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear," *Fundam. Química Orgânica*, pp. 193–207, 2011.